

Micro-structural body making method, liquid spraying head making method and liquid spraying head

Publication number: CN1475350 (A)

Publication date: 2004-02-18

Inventor(s): MASAHIKO KUBOTA [JP]; MOTOMU HINOKIAOMAU [JP]; SHOJI KOGE [JP]

Applicant(s): CANON KK [JP]

Classification:

- international: B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16; G03F7/032; G03F7/039; G03F7/26; G03F7/32; B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16; G03F7/032; G03F7/039; G03F7/26; G03F7/32; (IPC1-7): B41J2/135; B41J2/16; G03F7/00

- European: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; B41J2/16M3D; B41J2/16M3W; B41J2/16M4; B41J2/16M7; B41J2/16M7S; B41J2/16M8S

Application number: CN20031046783 20030710

Priority number(s): JP20020201971 20020710; JP20030271623 20030707

Also published as:

CN1257059 (C)
EP1380425 (A1)
US2004131957 (A1)
US6986980 (B2)
TW221122 (B)

more >>

Abstract not available for CN 1475350 (A)

Abstract of corresponding document: EP 1380425 (A1)

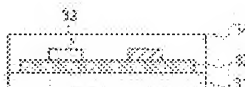
The present invention discloses a method of producing a liquid flow path shape capable of refilling ink at a high speed by optimizing a three-dimensional shape of the liquid flow path and suppressing the vibration of a meniscus and a head thereof.

According to the invention, a pattern to form the liquid flow path to be formed on a substrate with a heater is formed by a positive photosensitive material in a two-layered structure of upper and lower layers and the lower layer is used for forming the liquid flow path after being thermally crosslinked.

FIG. 1A



FIG. 1G



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B41J 2/135

B41J 2/16 G03F 7/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03146783.0

[43] 公开日 2004 年 2 月 18 日

[11] 公开号 CN 1475350A

[22] 申请日 2003. 7. 10 [21] 申请号 03146783.0

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 10 [33] JP [31] 201971/2002

[32] 2003. 7. 7 [33] JP [31] 271623/2003

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 久保田雅彦 桧山亘 芝昭二

石仓宏惠 冈野明彦

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

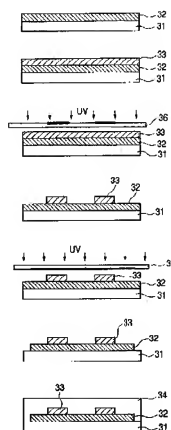
代理人 杨宏军

权利要求书 7 页 说明书 27 页 附图 19 页

[54] 发明名称 微细结构体的制造方法、液体喷出头的制造方法和液体喷出头

[57] 摘要

提供使液体流路的 3 维形状优化, 抑制弯曲液面振动, 可高速地进行记录液体的再填充的流路形状和制造其喷液头的方法。在已形成了加热器的基板 2011 上用正型感光材料形成上、下 2 层结构的液体流路的模图案, 对下层来说, 在热交联化之后用于液体流路的形成。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

1. 一种微细结构体的制造方法, 包括以下步骤:

在基板上在交联化的状态下设置对第 1 波长区域的致电离射线感光的第 1 正型感光材料的层, 对该正型感光材料的层进行加热处理, 形成由交联化的正型感光材料层组成的下层的步骤;

在该下层上设置由对与第 1 波长区域不同的第 2 波长区域的致电离射线感光的第 2 正型感光材料组成的上层, 以得到 2 层结构的步骤;

采用向该 2 层结构的所述上层的预定部位上照射第 2 波长区域的致电离射线, 进行显影处理, 只除去所述上层的照射区域, 将上层形成所希望图案的步骤;

在因所述上层的图案形成而露出的所述下层的预定区域上, 照射第 1 波长区域的致电离射线, 进行显影处理, 将所述下层形成所希望的图案的步骤;

其特征在于, 所述第 1 正型感光材料层含有 3 元共聚物, 所述 3 元共聚物是以甲基丙烯酸甲酯为主成分, 含有作为热交联因子的甲基丙烯酸和扩展对所述致电离射线的灵敏度区域的因子的 3 元共聚物。

2. 如权利要求 1 所述的微细结构体的制造方法, 其中所述扩展对致电离射线的灵敏度区域的因子是甲基丙烯酸酐单体。

3. 如权利要求 1 所述的微细结构体的制造方法, 其中所述第 1 正型感光材料层的热交联化通过脱水缩合反应进行。

4. 如权利要求 2 所述的微细结构体的制造方法, 其中所述 3 元共聚物含有相对于该共聚物为 2~30 重量%的甲基丙烯酸, 是以偶氮化合物或过氧化物为聚合引发剂, 在 100~120℃的温度下通过环化聚合型自由基聚合反应制得的。

5. 如权利要求 1 所述的微细结构体的制造方法, 其中所述 3 元聚合物的重均分子量在 5000~50000 的范围内。

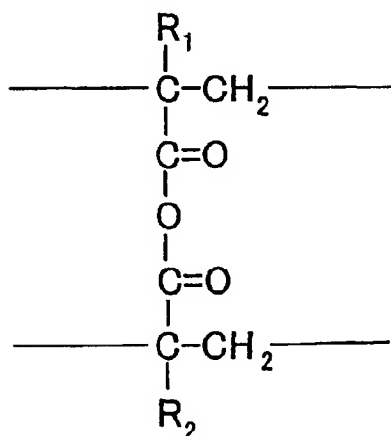
6. 如权利要求 1 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料是至少含有具有羧酸的酸酐结构的光分解型树脂。

7. 如权利要求 1 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料是通过羧酸的酸酐结构进行分子间交联的丙烯酸树脂。

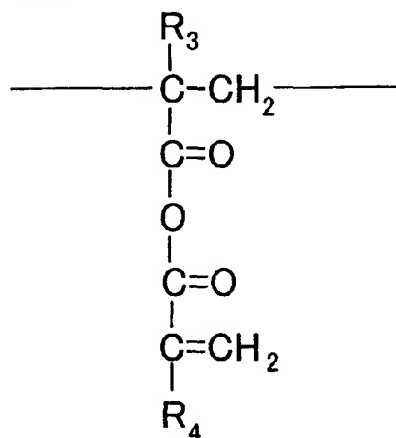
8. 如权利要求 7 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料是在侧链上具有不饱和键的丙烯酸树脂。

5 9. 如权利要求 7 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料具有用下述通式 1 和通式 2 表示的结构单元,

通式 1



通式 2



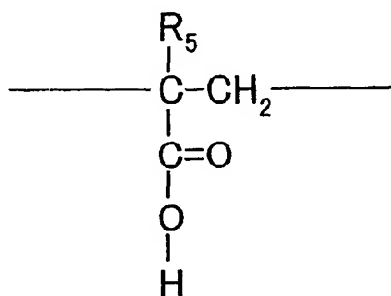
10

在通式 1 和通式 2 中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 彼此相同或不同, 表示氢原子、碳原子数为 1~3 的烷基。

10. 如权利要求 9 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料具有用下述通式 3 表示的结构单元,

15

通式 3



在通式 3 中, R₅ 表示氢原子、碳原子数为 1~3 的烷基。

11. 如权利要求 1 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 波长区域与第 2 波长区域相比是短波长区域。

5 12. 如权利要求 1 所述的微细结构体的制造方法, 其中所述第 2 正型感光材料, 是以聚甲基异丙烯基酮为主成分的致电离射线分解性正型抗蚀剂。

13. 一种液体喷出头的制造方法, 是在已形成了液体喷出能量发生元件的基板上的液体流路形成部分上用可除去的树脂形成模图案, 在所述基板上涂布被覆树脂层以覆盖所述模图案, 使之固化后, 溶解除去所述模图案, 形成液体流路,

其特征在于, 用权利要求 1~12 中任意一项所述的微细结构体的制造方法形成所述模图案。

14. 如权利要求 13 所述的液体喷出头的制造方法, 其中作为第 1 正型感光材料的显影液, 使用至少含有以下成分的显影液:

- (1) 可以任意比例与水混合的碳原子数为 6 或 6 以上的乙二醇醚,
- (2) 含氮碱性有机溶剂,
- (3) 水。

15 15. 如权利要求 14 所述的液体喷出头的制造方法, 其中所述乙二醇醚是乙二醇一丁醚和/或二甘醇一丁醚。

16. 如权利要求 14 所述的液体喷出头的制造方法, 其中所述含氮碱性有机溶剂是乙醇胺和/或吗啉。

17. 一种液体喷出头, 由权利要求 13 所述的方法制造。

18. 如权利要求 17 所述的液体喷出头, 其中在液体流路中用构成该液体流路的材料形成柱状的尘粒捕集构件, 且未到达所述基板。

19. 如权利要求 17 所述的液体喷出头, 其中在所述基板上形成与各液体流路连通的液体供给孔, 所述液体供给孔的中心部分的液体流路高度低于所述液体供给孔的开口边缘部分的液体流路。

20. 如权利要求 17 所述的液体喷出头, 其中液体喷出能量发生元件上的气泡发生室的剖面形状为凸形。

21. 一种微细结构体的制造方法, 该方法包括下述步骤:

在基板上形成对第 1 波长区域的光感光的第 1 正型感光材料层, 而且通过热交联反应使对第 1 波长区域感光的第 1 正型感光材料层形成热交联膜的步骤;

10 在该第 1 正型感光材料层上形成对与第 1 波长区域不同的第 2 波长区域的光感光的第 2 正型感光材料层的步骤;

通过掩模向已形成了第 1 和第 2 正型感光材料层的基板面上照射所述第 2 波长区域的光, 只使所述第 2 正型感光材料层的所希望区域进行反应, 通过显影形成所希望的图案后, 对基板加热, 在图案的侧壁上形成所希望的倾斜的步骤;

15 通过掩模向已形成了第 1 和第 2 正型感光材料层的基板面上照射所述第 1 波长区域的光, 使所述第 1 正型感光材料层的预定区域进行反应的步骤;

用由上述各步骤组成的步骤, 在基板上形成上下 2 层不同的图案, 其特征在于, 所述第 1 正型感光材料层含有 3 元共聚物, 所述 3 元共聚物是以甲基丙烯酸甲酯为主成分, 含有作为热交联因子的甲基丙烯酸和扩展对所述致电离射线的灵敏度区域的因子的 3 元共聚物。

22. 如权利要求 21 所述的制造方法, 其中所述扩展对致电离射线的灵敏度区域的因子是甲基丙烯酸酐单体。

23. 如权利要求 21 所述的制造方法, 其中所述第 1 正型感光材料层的热交联化是通过脱水缩合反应进行的。

24. 如权利要求 22 所述的制造方法, 其中所述 3 元聚合物含有相对于该聚合物为 2~30 重量%的甲基丙烯酸, 是以偶氮化合物或过氧化物为聚合引发剂, 在 100~120℃的温度下通过环化聚合型自由基聚合反应

制得的。

25. 如权利要求 21 所述的微细结构体的制造方法, 其中所述 3 元聚合物的重均分子量在 5000~50000 的范围内。

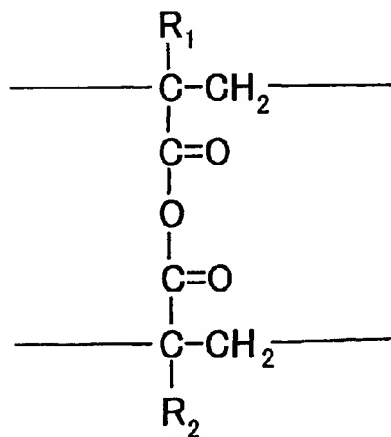
26. 如权利要求 21 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料是至少含有具有羧酸的酸酐结构的光分解型树脂。

27. 如权利要求 21 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料是通过羧酸的酸酐结构进行分子间交联的丙烯酸树脂。

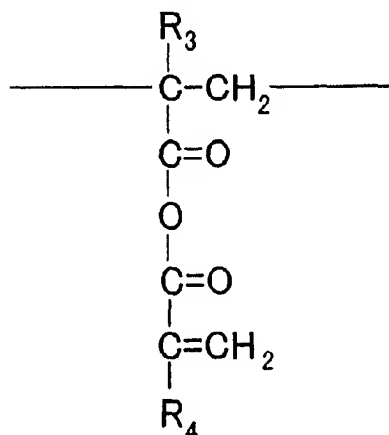
28. 如权利要求 27 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料是在侧链上具有不饱和键的丙烯酸树脂。

29. 如权利要求 27 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料具有用下述通式 1 和通式 2 表示的结构单元,

通式 1



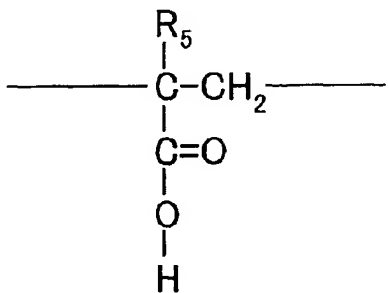
通式 2



通式 1 和通式 2 中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 可以相同或不同, 表示氢原子、碳原子数为 1~3 的烷基。

30. 如权利要求 29 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 正型感光材料具有用下述通式 3 表示的结构单元,

通式 3



通式 3 中, R_5 表示氢原子、碳原子数为 1~3 的烷基。

31. 如权利要求 21 所述的微细结构体的制造方法, 其中第 1 波长区域与第 2 波长区域相比是短波长区域。

32. 如权利要求 21 所述的微细结构体的制造方法, 其中形成所述上层的正型感光材料是以聚甲基异丙烯基酮为主成分的致电离射线分解性正型抗蚀剂。

33. 一种液体喷出头制造方法, 是在已形成了液体喷出能量发生元件的基板上的液体流路形成部分上用可除去的树脂形成模图案, 在所述基板上涂布被覆树脂层以覆盖所述模图案, 使之固化后, 溶解除去所述模图案, 形成液体流路,

其特征在于,用权利要求 21~32 中任一项所述的微细结构体的制造方法形成所述模图案。

34. 如权利要求 33 所述的液体喷出头的制造方法,其中作为第 1 正型感光材料的显影液使用至少含有下列物质的显影液:

- 5 (1) 可以任意比例与水混合的碳原子数为 6 或 6 以上的乙二醇醚,
 (2) 含氮碱性有机溶剂,
 (3) 水。

35. 如权利要求 34 所述的液体喷出头的制造方法,其中所述乙二醇醚是乙二醇一丁醚和/或二甘醇一丁醚。

10 36. 如权利要求 34 所述的液体喷出头的制造方法,其中所述含氮碱性有机溶剂是乙醇胺和/或吗啉。

37. 一种液体喷出头,由权利要求 33 所述的方法制造。

38. 如权利要求 37 所述的液体喷出头,其中在液体流路中用构成该液体流路的材料形成柱状的尘粒捕集构件,且未到达所述基板。

15 39. 如权利要求 37 所述的液体喷出头,其中在所述基板上形成与各液体流路连通的液体供给孔,所述液体供给孔的中心部分的液体流路高度低于所述液体供给孔的开口边缘部分的液体流路高度。

40. 如权利要求 33 所述的液体喷出头,其中液体喷出能量发生元件上的气泡发生室的剖面形状为凸形。

微细结构体的制造方法、液体喷出头的制造方法 和液体喷出头

5

技术领域

本发明涉及微细结构体的制造方法，所述微细结构体适用于发生喷墨记录方式中使用的小记录液滴的液体喷射记录头(也叫做液体喷出10 头)。本发明还涉及利用该方法的液体喷射记录头的制造方法和由它得到的液体喷射记录头。本发明特别涉及对稳定地喷出使高画质成为可能的微小的液滴、进而可以实现高速记录的液体流路形状和生产该头的制造方法有用的技术。

此外，本发明还涉及根据上述喷墨头的制造方法改善油墨喷出特性15 的喷墨头。

背景技术

可应用于喷出油墨等的记录液体进行记录的喷墨记录方式(液体喷出记录方式)的液体喷出头，一般地说，具备液体流路、设置在该液体流路上的液体喷出能量发生部分、和用来用液体喷出能量发生部分的热能20 喷出上述液体流路的液体的微细记录液体喷出口(orifice)。以往，作为制作这样的液体喷出记录头的方法，例如，可以举出以下的方法：

(1) 在已形成了发生液体喷出用的热能的热能的加热器和驱动这些加热器的驱动器电路等的元件基板上，形成用来供给油墨的贯通孔之后，用感光性的负型光刻胶进行将成为液体流路的壁的图案的形成，把用电铸法或准分子激光加工形成了油墨喷出口的平板粘接到其上进行制造的方法，25

(2) 准备与上述制法同样的方法形成的元件衬底，在已涂布上粘接层的树脂薄膜(通常优选使用聚酰亚胺)上，用准分子激光加工液体流路

和油墨喷出口，接着，赋予热压把该加工后的液体流路结构体平板和上述元件基板粘贴起来的制造方法，等等。

在用上述制法得到的喷墨头的情况下，为了使用来进行高画质记录的微小液滴的喷出成为可能，就必须尽可能地缩短会对喷出量造成影响的加热器与喷出口间的距离。为此，还必须或者降低液体流路高度，或者减小既是液体流路的一部分又是作为与液体喷出能量发生部分连接的气泡发生室的喷出室或喷出口的尺寸，就是说，在上述制法的头的情况下，为了使喷出微小液滴成为可能，就必须使要层合到基板上的液体流路结构体薄膜化。但是，高精度地加工薄膜的液体流路结构体并粘贴到基板上，是极其困难的。

为了解决这些制法的问题，在特开平 6-45242 号公报中，公开了其组成如下的喷墨头的制法(以下简称为注模法)：用感光性材料在已形成了液体喷出能量发生元件的基板上使液体流路的模图案化，接着，向上述基板上涂布形成涂覆树脂层，使之覆盖模图案，在该涂覆树脂层上形成了连通到上述液体流路的模上的油墨喷出口后，除去在模中使用的感光材料。在该头的制造方法中，作为感光材料，从除去的容易性的观点看，使用的是正型抗蚀剂。此外，根据该制法，由于应用的是半导体的光刻手法，故就液体流路、喷出口等的形成来说，以极高的精度进行微细加工是可能的。但是，在使用该半导体的制造方法的制法中，从基本上说，液体流路和喷出口附近的形状变更，受限于与元件基板平行的 2 维方向上的变更。就是说，采用在液体流路和喷出口的模中使用感光材料的办法，由于不能使感光材料层部分地多层化，故在液体流路等的模中得不到给高度方向赋予变化的所希望的图案(从元件基板算起的高度方向的形状限于一样的形状)。其结果是变成为目的为实现高速且稳定地喷出的液体流路设计的桎梏。

另一方面，在特开平 10-291317 号公报中，公开了在进行液体流路结构体的准分子激光加工时，使激光掩模的不透明度部分地变化以控制树脂薄膜的加工深度来实现在 3 维方向，就是说，在与元件基板平行的方向和从该元件基板算起的高度方向上的液体流路的形状变更的方案。

用这样的激光加工进行的深度方向的控制，从原理上说虽然是可能的，但是，可在这些加工中使用的准分子激光，与可在半导体的曝光中使用的准分子激光不同，使用在宽波长区域中高辉度的激光，抑制在激光照射面内的照度的参差以实现激光照度的稳定化是非常困难的。特别是在高画质的喷墨头中，归因于各个喷出喷嘴彼此间的加工形状的参差发生的喷出特性的不均一，将变成为图像的不均匀而被识别，实现加工精度的提高就将成为大的课题。

此外，因激光加工面带有一定的斜度，而往往不能形成微细的图案。

然而，在特开平 4-216952 号公报中，公开了在基板上形成了负型光刻胶的第 1 层后，使所希望的图案形成潜像，再在第 1 层上涂覆上负型光刻胶的第 2 层后，只在第 2 层上使所希望的图案形成潜像，最后，对上下各层的图案潜像进行显影的方法中，使用的上下 2 层的负型光刻胶是已分别改变了感应波长区，且上下两方的光刻胶是对紫外线(UV)进行感应的光刻胶，或者，负型上层光刻胶是对紫外线进行感应的光刻胶，负型下层光刻胶是对 deep-UV、电子束、或 X 射线等的致电离射线进行感应的光刻胶的方法。根据该方法，由于要使用感应波长区不同的上下 2 层的负型光刻胶，故不仅对于与基板平行的方向，即便是对于从基板算起的高度方向，也可以形成形状改变后的图案潜像。

于是，本发明人等就把在特开平 4-216952 号公报中公开的技术应用于上述注模法进行了深入研究。即，认为如果把特开平 4-216952 号公报的技术应用于注模法中的液体流路的模的形成，则可能会局部地改变作为液体流路模的正型抗蚀剂的高度。

实际上，进行了这样的尝试：作为在特开平 4-216952 号公报中所记述的可溶解除去且对紫外线进行感应的光刻胶，使用由碱性可溶性树脂(酚醛清漆树脂或聚乙烯苯酚)和萘醌重氮衍生物的混合体系组成的碱显影正型光刻胶，作为对致电离射线进行感应的物质使用聚甲基异丙烯基酮(PMIPK)，对于基板形成上层和下层的图案不同的模。然而，该碱显影正型光刻胶会瞬时地溶解于 PMIPK 的显影液内，不能用于 2 层的图案形成。

为此，在注模法中，着眼于寻找可以形成对于基板改变高度方向的形状的模式形状的上层和下层的正型感光材料的组合。

本发明就是鉴于上述各点而发明的，其目的在于提供对制造便宜、精密且可靠性高的液体喷出头有用的微细结构体的制造方法。本发明的另外的目的在于提供使用这些微细结构体的制造方法的液体喷出头的制造方法和借助于此得到的液体喷出头。

此外，目的还在于提供可以制造具有精度良好地正确地而且成品率良好地对液体流路进行微细加工的组成的液体喷出头的新的液体喷出头的制造方法。此外，目的还在于提供可以制造与记录液体之间的相互影响小，机械强度或耐药品性优良的液体喷出头的新的液体喷出头的制造方法。

本发明特别涉及制造使液体流路的3维形状优化，抑制高速下弯曲液面的振动，可以再次填充油墨的液体流路形状及该头的制造方法。

15 发明内容

要实现上述目的的本发明，其特征在于：首先，要实现高精度地形成3维形状的液体流路(在使用油墨的情况下也叫做油墨流路)的制造，接着，找出可以用该方法实现的良好液体流路形状。

就是说，在本发明中包括各发明。本发明的微细结构体的制造方法的方案1，是制造微细结构体的方法，包括以下步骤：

在基板上在交联化的状态下设置对第1波长区域的致电离射线感光的第1正型感光材料的层，对该正型感光材料的层进行加热处理，形成由交联化的正型感光材料层组成的下层的步骤，

在该下层上设置由对第2波长区域的致电离射线感光的第2正型感光材料组成的上层以得到2层结构的步骤，

向该2层结构的上层的预定部位上照射第2波长区域的致电离射线，进行显影处理从该基板上只除去上层的照射区域，把上层形成所希望的图案的步骤，

向通过形成于上层的图案曝光的下层预定部位照射第1波长区域的致电离射线，然后进行显影处理，使下层形成所希望的图案的步骤。

本发明的液体喷出头的制造方法的方案1，在已形成了液体喷出能量发生元件的基板上的液体流路形成部分上用可除去的树脂形成模图案，使得把该模图案涂覆起来那样地向上述基板上涂布涂覆树脂层，使之固化后，溶解除去上述模图案，形成液体流路的液体喷出头，

其特征在于：根据上述方案1的微细结构体的制造方法形成该模图案。

本发明相关的微细结构体的制造方法的方案2，包括：

在基板上形成对第1波长区域的光感光的第1感光材料层，而且对第1波长区域感光的第1感光材料层，借助于热交联反应形成热交联膜的步骤，

在第1感光材料层上形成对第2波长区域的光感光的第2感光材料层的步骤，

通过掩模向已形成了第1和第2感光材料层的基板面上照射上述第2波长区域的光，只使上述第2感光材料层的所希望的区域进行反应，并借助于显影形成了所希望的图案后，对基板加热，在该图案的侧壁上形成所希望的倾斜的步骤，

通过掩模向已形成了第1和第2感光材料层的基板面上照射上述第1波长区域的光，使上述第1感光材料层的所希望的区域进行反应的步骤，

用由上述各个步骤组成的步骤，在基板上形成上、下2层图案不同的微细结构体的制造方法，

其特征在于：上述第1和第2感光材料层，是正型感光材料，上述第1和第2波长区域的光，是致电离射线。

本发明的液体喷出头的制造方法的方案2，在已形成了液体喷出能量发生元件的基板上的液体流路形成部分上用可除去的树脂形成模图案，涂覆树脂被覆层以覆盖所述模图案，使之固化后，溶解除去上述模图案，形成液体流路，

其特征在于：用方案2的微细结构体的制造方法形成该模图案。

在上述各个方案中，下层的正型感光材料是3元共聚物，所述3元共聚物是以甲基丙烯酸酯为主成分的致电离射线分解型正型抗蚀剂，含有作为热交联因子的甲基丙烯酸和作为扩展灵敏度区域的因子（优选甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯、3-肟基-2-丁酮甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯腈或富马酸酐），上层的正型感光性树脂材料，优选以聚甲基异丙烯基酮为主成分的致电离射线分解型光刻胶。

此外，用上述本发明的制法得到的液体喷出头，理想的是用构成该液体流路的材料在液体流路中形成尘粒捕集用的柱状构件，而未到达上述基板。

此外，用上述本发明制法得到的液体喷出头，理想的是在上述基板上形成与各液体流路连通的液体供给孔，上述液体供给孔的中心部分的液体流路高度低于该液体供给孔的开口边缘部分的液体流路高度。

此外，用上述本发明制法得到的液体喷出头，优选液体喷出能量发生元件上的气泡发生室的剖面形状为凸形。

本发明的采用热交联性正型感光材料形成模图案的下层的办法，还可以得到如下效果：可以减少或解除对显影时的显影液的图案膜厚的膜变薄，可以防止在因涂布由负型感光材料组成的涂覆层时的溶剂形成的界面上发生的相容层的形成，此外，还使由正型感光材料组成的上层显影时的显影液发生的膜变薄量的减少或膜变薄的防止成为可能。

附图说明

图1A-1G示出了本发明的制法的基本的步骤流程。

图2A-2D示出了图1的后续步骤。

图3示出了通用的曝光装置的光学系统的模式图和2种低温反射镜的反射光谱。

图4示出了在本发明的制法中，下层使用热交联性甲基丙烯酸酯系光刻胶的情况下的步骤流程。

图5示出了图4的后续步骤。

图 6A 的纵剖面图示出了本发明的制法的已改善了记录速度的喷墨头的喷嘴结构, 图 6B 的纵剖面图示出了现有的制法的喷墨头的喷嘴结构。

图 7A 的纵剖面图示出了具有经过改善的喷嘴过滤器形状的喷墨头,
5 图 7B 的纵剖面图示出了具有现有形状的喷嘴过滤器的喷墨头。

图 8A 的纵剖面图示出了本发明的制法的改善了强度的喷墨头的喷嘴结构, 图 8B 的纵剖面图示出了与图 8A 所示的头进行比较的喷嘴结构。

图 9A 的纵剖面图示出了本发明的制法的改善了喷出室的喷墨头的喷嘴结构, 图 9B 的纵剖面图示出了与图 9A 所示的头进行比较的喷嘴结构。
10 构。

图 10 是用来说明本发明的一个实施方案的制法的模式斜视图。

图 11 是用来说明图 10 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

图 12 是用来说明图 11 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

图 13 是用来说明图 12 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

15 图 14 是用来说明图 13 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

图 15 是用来说明图 14 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

图 16 是用来说明图 15 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

图 17 是用来说明图 16 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

图 18 是用来说明图 17 所示的制造状态的下一个步骤的模式斜视图。

20 图 19 的模式斜视图示出了已装配上用从图 10 到图 18 所示的制法得到的油墨喷出单体的喷墨头单元。

图 20A、20B 示出了为了对现有制法和本发明的制法的油墨的再填充性进行比较而制作的头的喷嘴结构。

图 21A、21B 示出了为了对现有制法和本发明的制法的喷出特性进行比较而制作的头的喷嘴结构。
25 行比较而制作的头的喷嘴结构。

图 22 示出了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸以及甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物(P(MMA-MAA-GMA))的吸收波长区域。

图 23 示出了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸以及 3-羟基-2-丁酮甲基丙烯酸甲酯的聚合物(P(MMA-MAA-OM))的吸收波长区域。

图 24 示出了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸以及甲基丙烯腈的聚合物(P(MMA-MAA-甲基丙烯腈))的吸收波长区域。

图 25 示出了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸以及富马酸酐的聚合物(P(MMA-MAA-富马酸酐))的吸收波长区域。

5

具体实施方式

以下举例详细说明本发明液体喷出头的制造方法。在本发明的液体喷出头的制造中，具有可以极其容易地实现作为会对液体喷出头的特性造成影响的最重要的因子之一的、喷出能量发生元件(例如，加热器)和
10 喷嘴(喷出口)间的距离和该元件与喷嘴中心之间的位置精度的设定等的优点。就是说，根据本发明，可以采用 2 次涂布以控制感光材料层涂膜厚度的办法，在喷出能量发生元件和喷嘴之间设定距离，该感光材料层的涂布膜厚，可以借助于以往使用的薄膜涂布技术重复性良好地严密地进行控制。此外，喷出能量发生元件和喷嘴的位置对准，用光刻技术进
15 行的光学式的位置对准是可能的，与把在现有液体喷出头的制造中一直使用的液体流路结构体平板粘接到基板上的方法比较，可以实现飞跃性的高精度位置设定。

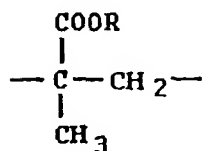
此外，作为可溶解的光刻胶层已知有聚甲基异丙烯基酮(PMIPK)或聚乙烯酮等。这些正型抗蚀剂，是在波长 290nm 附近具有吸收峰值的光
20 刻胶，采用和与该光刻胶不同的感光波长区域的光刻胶进行组合的办法，就可以形成 2 层组成的液体流路模。

然而，在本发明的制造方法中，其特征在于：用可溶解的树脂形成液体流路的模，并用将成为流路构件的树脂涂覆起来后，最后，溶解除去该模材料。因此，可以在该制法中使用的模材料，最后必须能溶解、
25 除去。可在图案形成后溶解该图案的光刻胶，有在半导体光刻技术中广泛应用的、由碱性可溶性树脂(酚醛树脂或聚丙烯苯酚)与萘醌重氮衍生物的混合体系组成的碱显影正型光刻胶、或致电离射线分解型抗蚀剂这 2 种。碱显影正型光刻胶的一般性的感光波长区域处于 400nm 到 450nm，虽然感光波长区域与上述聚甲基异丙烯基酮(PMIPK)不同，但是，该碱

显影正型光刻胶实际上瞬时地溶解于 PMIPK 的显影液内，在 2 层的图案形成中不能应用。

另一方面，作为致电离射线分解型光刻胶之一的由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等的甲基丙烯酸酯组成的高分子化合物，是在感应波长 220nm 或 220nm 以下的区域内具有峰值的正型抗蚀剂，而且，采用含有作为热交联因子的甲基丙烯酸，含有作为扩展灵敏度区域的因子的甲基丙烯酸酐的 3 元系共聚物的办法，热交联后膜自身的未曝光部分，在 PMIPK 的显影液中，几乎不会被溶解，可以在 2 层的图案构成中应用。因此，在该抗蚀剂(P(MMA-MAA))上形成由前边所说的聚甲基异丙基酮组成的光刻胶层(PMIPK)，在作为第 2 波长区域的 290nm 附近的波长区域(260~330nm)中使上层的 PMIPK 曝光、显影，接着用作为第 1 波长区域的波长区域(210~330nm)的致电离射线使下层的 PMMA 曝光、显影，由此可以形成 2 层的液体流路模。

对本发明最为合适的热交联性抗蚀剂，作为交联基可以举出把甲基丙烯酸聚合得到的甲基丙烯酸酯。作为由甲基丙烯酸酯组成的单元，可以使用以下的式(1)



(1)

(在上式中，R 表示碳原子数为 1 到 4 的烷基或苯基)

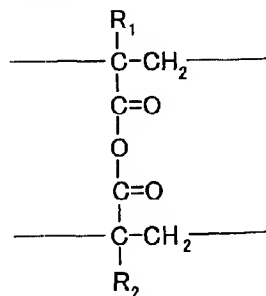
表示的单体，作为该单体导入用的单体，例如，可以举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苯酯等。由加热处理进行的交联化通过脱水缩合反应进行。

此外，本发明人等经过深入研究的结果发现：作为热交联性光刻胶优选使用具有羧酸的酸酐结构的光分解型正型抗蚀剂。作为可在本发明中使用的具有羧酸的酸酐结构的光分解型正型抗蚀剂，例如，可以采用使甲基丙烯酸酐进行自由基聚合的办法，或者采用使甲基丙烯酸酐与甲

基丙烯酸甲酯等其他单体进行聚合得到的物质。特别是甲基丙烯酸酐作为单体成分的、具有羧酸的酸酐结构的光分解型正型抗蚀剂，采用进行加热处理的办法，就可以赋予出色的抗溶剂性而不会损伤用来发生光分解的灵敏度。为此，在后边讲述的第2正型感光性光刻胶层和流路形成材料的涂布时，就不会发生溶解、变形等的麻烦，所以在本发明中优选使用。

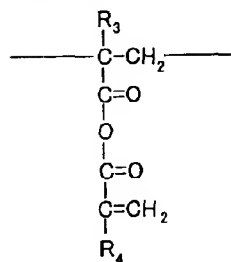
具体地说，第1正型感光材料，可以举出具有下述通式1和通式2表示的结构单元的材料。

通式1



10

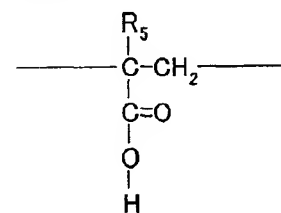
通式2



(在通式1和通式2中， $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 可以相同或不同，表示氢原子、碳原子数为1~3的烷基)

此外，第1正型感光材料，也可以具有下述通式3表示的结构单元。

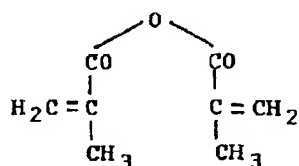
通式3



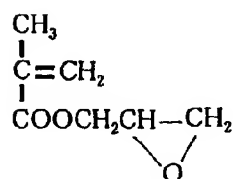
(在通式 3 中, R_5 表示氢原子、碳原子数为 1~3 的烷基)

作为扩展灵敏度区域的因子, 可以选用具有扩展表示感光性的波长区域的因子, 优选使用下式(2)~(6)表示的、可以使灵敏度区域向长波长一侧扩展的单体进行共聚得到的单体。

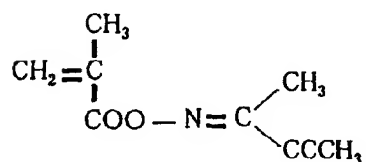
5



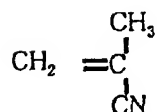
(2)



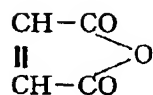
(3)



(4)



(5)



(6)

向聚合物中配合作为扩展灵敏度区域的因子的这些单体的配合量, 相对于聚合物全体为 5~30 重量%是理想的。

10

此外, 在扩展灵敏度区域的因子是上述式(3)表示的甲基丙烯酸缩水

甘油酯的情况下，理想的是相对于该聚合物含有 2~30 重量%的甲基丙烯酸，是以偶氮化合物或过氧化物为聚合引发剂，在 60~80℃的温度下进行自由基聚合反应调制得到的。

此外，在扩展灵敏度区域的因子是上述式(4)表示的 3-脞基-2-丁酮甲基丙烯酸甲酯的情况下，理想的是相对于该聚合物含有 2~30 重量%的甲基丙烯酸，是以偶氮化合物或过氧化物为聚合引发剂，在 60~80℃的温度下进行自由基聚合反应调制得到的。

在扩展灵敏度区域的因子是上述式(5)表示的甲基丙烯腈的情况下，理想的是相对于该聚合物含有 2~30 重量%的甲基丙烯酸，是以偶氮化合物或过氧化物为聚合引发剂，在 60~80℃的温度下进行自由基聚合反应调制得到的。

再有，在扩展灵敏度区域的因子是上述式(6)表示的富马酸酐（马来酸酐）的情况下，理想的是相对于该聚合物含有 2~30 重量%的甲基丙烯酸，是以偶氮化合物或过氧化物为聚合引发剂，在 60~80℃的温度下进行自由基聚合反应调制得到的。

交联成分的聚合比用下层光刻胶的膜厚进行优化是理想的，但是，作为热交联因子的甲基丙烯酸的聚合量，优选的是对全部聚合物为 2~30 重量%。此外，更为优选的是 2~20 重量%。

作为含有在本发明中使用的第 1 正型感光材料中的 3 元共聚物的重均分子量，优选 5000~50000。归因于具有该范围的分子量，就可以确保向溶剂涂层用途中的溶剂溶解的更为良好的溶解度，而且，在把溶液自身的粘度变成为满意的范围用旋转涂布法进行的涂布步骤中，可以有效地确保膜厚的均一性。此外，通过使分子量处于该范围，就可以提高对扩大的感光波长区域、例如包括涉及 210~330nm 的区域的波长的致电离射线的灵敏度，可以有效地减小用来以所希望的膜厚形成所希望的图案的曝光量，进一步提高照射区域中的分解效率，此外，还可以实现对显影液显影性的进一步提高，可以使要形成的图案精度变得更好。

作为第 1 正型感光性光刻胶的显影液，只要是可以溶解曝光部分且难溶解未曝光部分、不溶解第 2 流路图案的溶剂，则都可以使用，作为

这样的显影液，虽然也可以使用甲基异丁基酮等，但是本发明人等经过深入研究的结果发现：作为满足上述特性的显影液，可以优选使用含有可以任意比例与水混合的碳原子数为 6 或 6 以上的乙二醇醚、含氮碱性有机溶剂、水的显影液。作为乙二醇醚，使用乙二醇一丁醚和/或二甘醇一丁醚特别合适，作为含氮碱性有机溶剂，使用乙醇胺和/或吗啉特别合适，例如，作为可以在 X 射线光刻法中用做光刻胶的 PMMA（聚甲基丙烯酸酯）用的显影液，在本发明中也可以满意地使用在平 3-10089 号特许公报中所公开的组成的显影液。作为所述成分各自的组成比，例如，可以使用具有如下组成的显影液

10	二甘醇一丁醚	60vol %
	乙醇胺	5vol %
	吗啉	20vol %
	去离子水	15vol %

15 以下，说明本发明的制造方法的液体流路形成的工艺流程。

图 1A-1G 示出了作为下层光刻胶使用热交联正型抗蚀剂的最为满意的工艺流程。图 2A-2D 示出了图 1 的后续步骤。

在图 1A 中，向基板 31 上涂布热交联正型抗蚀剂层 32，进行焙烤。涂布可以使用旋转涂布法或棒材涂布等的通用性的溶剂涂层法。此外，焙烤温度，优选可进行热交联反应的 160 ~ 220℃，进行 30 分到 2 个小时。

接着，如图 1B 所示，向热交联性正型抗蚀剂的上层涂布以 PMIPK 为主成分的正型抗蚀剂层 33，进行预焙烤。一般地说，虽然通过上层的 PMIPK 涂布时的涂布溶剂，下层也进行若干溶解形成相溶层，但是若用本组成，由于已变成为热交联性，故完全不会形成相溶层。

25 接着，如图 1C 所示那样使作为正型抗蚀剂层 33 的 PMIPK 层曝光，优选使用良好地反射 290nm 附近的波长的冷光反射镜。例如，使用鹼电机(株)制的掩模对准仪-UX-3000SC，如图 3 所示，采用在包括蝇眼透镜积分仪的前边，使用遮断 260nm 或 260nm 以下的光的截止滤光片的办

法,如图4所示,就可以只使作为第2波长区域的260~330nm的光向基板上透过。

所谓本发明的感光材料(致电离射线抗蚀剂)的感光波长区域,指的是采用照射从其上限到下限的波长的致电离射线的办法,该主链断裂型的聚合物吸收光后向激发态跃迁发生主链断裂的波长区域。其结果是,
5 高分子聚合物低分子化,在后述的显影步骤中对显影液的溶解性增大。

接着,如图1D所示,进行上层光刻胶层33的显影。显影虽然优选使用作为PMIPK显影液的甲基异丁基酮,但是,只要是溶解PMIPK的曝光部分,不溶解未曝光部分的溶剂,什么都可以使用。

10 其次,包括PMIPK的图案层在内,在100~120℃下对基板进行1~5分钟的后焙烤。根据温度、时间、图案尺寸,就可以使图案的侧面形成倾斜,其角度也可以用这些参数进行控制。

此外,如图1E所示,使下层的热交联性正型抗蚀剂层32曝光。该曝光,不使用上述截止滤光片,使用图5所示的作为第1波长区域的
15 210~330nm的光进行。这时,上层的PMIPK由于光掩模37而不会被光照射,故不会感光。

接着,如图1F所示,使热交联性正型抗蚀剂层32显影。显影优选使用甲基异丁基酮进行。由于和上层PMIPK的显影液是同样的,故可以消除显影液对上层图案的影响。

20 接着,如图1G所示,涂布液体流路结构体材料34以将下层的热交联性正型抗蚀剂层32和上层的正型抗蚀剂层33覆盖起来。涂布可以使用通用的旋转涂布法等溶剂涂布法。

液体流路结构体材料如特许第3143307号中所述,是以在常温下固体状的环氧树脂和借助于光照射发生阳离子的鎔盐为主成分的材料,具有负型的特性。在图2A中虽然示出了向液体流路结构体材料进行光照射的步骤,但是使用的是不向作为油墨喷出口的部分照射光的光掩模
25 38。

其次,如图2B所示,对感光性的液体流路结构体材料34进行油墨喷出口35的图案显影。该图案曝光使用任何的通用曝光装置都可以。

该感光性的液体流路结构体材料的显影，理想的是用不溶解 PMIPK 的、二甲苯等芳香族溶剂进行。此外，在液体流路结构体材料层上形成防水性涂膜的情况下，如特开 2000-326515 号公报中所述，可以采用形成感光性防水材料层，同时曝光、显影的办法予以实施。这时，感光性防水层的形成，可以用层合制品的办法实施。

接着，如图 2C 所示，通过液体流路结构体材料同时照射 300nm 或 300nm 以下的致电离射线。这样做的目的是使 PMIPK 或交联性光刻胶分解形成低分子后容易除去。

最后，用溶剂除去在模中使用的正型抗蚀剂 32、33。由此可以如图 2D 所示形成含有喷出室的液体流路 39。

得益于使用以上所述的步骤，故可以使从油墨供给孔到加热器为止的液体流路的高度进行变化。

根据这样的制法，则可以使从油墨供给孔到加热器为止的液体流路的高度进行变化。使从油墨供给孔到喷出室为止的液体流路形状优化这件事，不仅与向喷出室再填充油墨的速度具有很大关系，还可以减小喷出室间的相互干扰。在 Trueba 等人的美国专利 4882595 号说明书中，公开了在基板上用感光性光刻胶形成的液体流路的 2 维的、就是说与该基板平行方向的形状和上述特性之间的关系。另一方面，在 Murthy 等人的特开平 10-291317 号公报中，公开了用准分子激光在对基板的面内方向 and 高度方向的 3 维方向上加工树脂性的液体流路结构体平板，使液体流路的高度变化的方法。

但是，用准分子激光进行的加工，通过加工时的热发生的薄膜的膨胀等在大多数情况下不能实现充分的精度。特别是用准分子激光进行的树脂薄膜的深度方向的加工精度，受激光的照度分布或激光的稳定性的影响，不能确保可以明确地形成液体流路形状和喷出特性的关系。因此，在特开平 10-291317 号公报中，并没有讲述液体流路的高度形状与喷出特性之间的明确的关系。

本发明的制法，由于用在半导体制造技术中使用的旋转涂布法等溶剂涂布法进行实施，故液体流路的高度可以以极高的精度稳定地形

成。此外，对于基板平行的方向的2维的形状，由于也可以使用半导体的光刻技术，故可以实现亚微米的精度。

本发明人等用这些制法探讨液体流路高度与喷出特性的关系，完成了以下的发明。用图6A、6B、7A、7B、8A、8B、9A、9B对使用本发
5 明的制法的液体喷出头的优选方案进行说明。

本发明的第1方案的喷出头，如图6A所示，其特征在于：在与喷出室47相邻的部位处降低从油墨供给孔44的端部42a到喷出室47为止的液体流路的高度。图6B示出了与上述方案1进行比较的液体流路形状。向喷出室47内再填充油墨的速度，由于从油墨供给孔42到喷出室
10 47为止的液体流路的高度越高，则越可以降低油墨的流阻，故将变成高速。但是，在加高了该液体流路的高度的情况下，喷出压力也会向油墨供给孔42一侧放出，故使能量效率降低，使喷出室47间的相互干扰变得更严重。

因此，液体流路的高度，可以借鉴上述2种特性进行设计。于是，
15 归因于使用本制法，就可以使液体流路高度变化，就可以实现图6A的液体流路形状。通过增高从油墨供给孔42到喷出室47附近为止的液体流路的高度，降低油墨的流阻，因而该喷出头就可以进行以高速进行的再填充。此外，在喷出室47的附近，通过降低液体流路的高度，故可以抑制在喷出室47中发生的能量向油墨供给孔42一侧的放出，变成
20 防止相互干扰的组成。

其次，本发明的方案2的喷出头，如图7所示，其特征在于：在液体流路中形成有柱状的尘粒捕集构件(以下称为喷嘴过滤器)，特别是在图7A中，把喷嘴过滤器58作为不到达基板51的形状。此外，图7B示出了与上述方案2进行比较的喷嘴过滤器59的组成。这样的喷嘴过
25 滤器58、59，将成为提高油墨的流阻、降低油墨向喷出室57的再填充的速度的原因。但是，在要实现高画质记录的喷墨头的油墨喷出口极小，且不设置上述喷嘴过滤器的情况下，尘粒等就会堵住液体流路或喷出口，大幅度地降低喷墨头的可靠性。在本发明中，可以在保持相邻的喷嘴过滤器间的间隔与现有技术完全不变的状态下使液体流路面积变成

为最大，所以可以抑制油墨的流阻的增大且可以捕集尘粒。即，即便是在液体流路上设置柱状的喷嘴过滤器，也可以在不提高油墨流阻的前提下改变液体流路高度。

例如，在捕集直径超过 10 微米的尘粒的情况下，虽然只要把相邻的过滤器之间的距离作成为 10 微米或 10 微米以下即可，但是，更为理想的是，如图 7A 所示，采用把组成这时的喷嘴过滤器的柱作成为达不到基板 51 的组成的办法，就可以加大流路截面面积。

其次，本发明的方案 3 的喷出头，如图 8A 所示，把与油墨供给孔 62 的中心部分对应的液体流路结构体材料 65 的液体流路高度形成得比与油墨供给孔 62 的开口边缘部分 62b 对应的液体流路部分还低。图 8B 示出了与上述方案 3 进行比较的液体流路形状。在参看图 6A 所说的头组成中，在增高了从油墨供给孔 42 到喷出室 47 为止的液体流路的高度的情况下，如图 8B 所示，存在着与油墨供给孔 62 对应的液体流路结构体材料 65 的膜厚也将变薄，喷墨头可靠性极大地降低的可能性。例如，可以设想在记录中发生了卡纸的情况下，因形成液体流路结构体 65 的膜破裂而导致油墨泄漏的情况。

但是，若用本制法，如图 8A 所示，采用加厚与油墨供给孔 62 的几乎整个开口对应的液体流路组成材料 65，只加高与油墨的供给所需要的油墨供给孔 62 的开口边缘部分 62b 附近对应的部分的流路高度的办法，就可以避免上述的弊端。在液体流路组成材料 65 中流路高度较高的地方的、距油墨供给孔开口边缘部分 62b 的距离，虽然取决于要进行设计的喷墨头的喷出量或油墨粘度，但是一般地说 10~100 微米左右是合适的。

其次，本发明方案 4 的喷出头，如图 9A 所示，其特征在于：喷出室 77 的喷出口形状是凸的剖面形状。图 9B 示出了与上述方案 4 进行比较的喷出室的喷出口形状。油墨的喷出能量虽然由加热器上部的喷出口形状限制的油墨的流阻发生大的变化，但是，在现有制法的情况下，由于喷出口形状由液体流路结构体材料的图案化形成，故将变成为在掩模上形成的喷出口图案所投影的形状。因此，从原理上说，喷出口用与液

体流路结构体材料表面的喷出口开口面积相同的面积被形成为贯通液体流路结构体材料的层。但是，在本发明的制法的情况下，通过改变下层材料和上层材料的图案形状，可以把喷出室 77 的喷出口形状形成凸形状。这就具有加速油墨喷出速度，增加油墨的直线前进性的效果，因而能够提供可以进行更高画质记录的记录头。

[实施例]

以下，根据需要参照附图详细地说明本发明。

(实施例 1)

从图 10 到图 19 中的每一个图，都示出了本发明的方法的液体喷射记录头的组成及其制作步骤的一个例子。另外，在本例中，虽然示出了具有 2 个喷嘴(喷出口)的液体喷射记录头，但是当然即便是在具有 2 个以上

10 的喷嘴的高密度多列液体喷射记录头的情况下不言而喻也是同样的。此外，图 10 到图 19 是对第 1 正型感光材料层和第 2 正型感光材料层的主要部分模式地示出了上下关系的图，对于其它的具体的结构来说

15 都适宜地省略了。

首先，在本实施方案中，例如如图 10 所示，使用的是由玻璃、陶瓷、塑料或金属等组成的基板 201。另外，图 10 是感光材料层形成前的基板的模式性的斜视图。

20 这样的基板 201，只要是可以作为液体流路的壁材料的一部分发挥作用，此外，还可以作为后述的由感光材料层组成的液体流路结构体的支持体发挥作用的基板，都可以使用而不受其形状、材质等特别限定。在上述的基板 201 上，配置所希望的个数的电热变换元件或压电元件等的液体喷出能量发生元件 202(在图 10 中用 2 个进行例示)。通过这样的

25 液体喷出能量发生元件 202 把用来使之喷出小记录液滴的喷出能量提供给油墨，就可以进行记录。因此，例如，在作为液体喷出能量发生元件 202 可以使用电热变换元件时，通过使该元件加热附近的记录液的办法，发生喷出能量。此外，例如在使用压电元件时，则可以通过该元件的机械振动发生喷出能量。

另外,在这些元件 202 上,连接有用来使这些元件运转的控制信号输入用电极(未示出)。此外,一般地说,以这些喷出能量发生元件 202 的耐用性的提高为目的,虽然可以设置保护层等的各种功能层,但是,当然在本发明中设置这样的功能层也完全没有问题。

5 最通用地说,作为基板 201 可以使用硅。就是说,由于控制喷出能量发生元件的驱动器或逻辑电路等,都可以用通用性的半导体制法生产,故把硅用做该基板是再合适不过的。此外,作为在硅基板上形成用来供给油墨的贯通孔的方法,也可以使用 YAG 激光或喷砂等的技术。但是,在作为下层材料使用热交联性光刻胶的情况下,该光刻胶的预焙
10 烤温度如上所述那样极高,故将大幅度地超过树脂的玻璃化温度,会使预焙烤中的树脂被膜下垂到贯通孔内。因此,在光刻胶涂布时理想的是在基板上未形成贯通孔。这样的方法,可以应用用碱性溶液进行的硅各向异性刻蚀技术。在该情况下,可以用耐碱性的氮化硅等在基板内侧面形成掩模图案,在基板表面上用同样的材质预先形成作为刻蚀阻挡层的
15 的隔膜。

接着如图 11 所示,在具备液体喷出能量发生元件 202 的基板 201 上,形成交联性正型抗蚀剂层 203。该材料是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酐的 70: 15: 15 比的聚合物。在这里,作为要形成下层的热交联性正型抗蚀剂的 P(MMA-MAA-MAN),在 210 ~ 260nm 附近具
20 有吸收灵敏度,作为要形成上层的正型抗蚀剂的 PMIPK,在 260 ~ 330nm 附近具有吸收灵敏度。这样一来,就可以采用由于要形成上下层的材料的吸收光谱的不同,使曝光时的波长区域选择性地变化的办法,形成凸形的模光刻胶图案。使该树脂粒子以 30 重量%的浓度溶解到环己酮内,用做光刻胶液。该光刻胶液用旋转涂布法涂布到上述基板 201 上,用烘
25 箱进行 200℃、60 分钟的预焙烤。使之进行热交联。所形成的涂膜的膜厚是 10 微米。

另外,作为 3 元共聚物的其它理想的例子,

(1) 是甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯的 80: 5: 15 比的聚合物,且是重均分子量(Mw)为 34000,平均分子量(Mn)

为 11000, 分散度(M_w/M_n)为 3.09 的聚合物(其吸收光谱示于图 22)。

(3)是甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸与 3-肟基-2-丁酮甲基丙烯酸甲酯的 85: 5: 10 比的聚合物, 重均分子量(M_w)为 35000, 平均分子量(M_n)为 13000, 分散度(M_w/M_n)为 2.69。在这里, 形成模材的热交联性正型抗蚀剂的吸收光谱示于图 23。

(4)是甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸与甲基丙烯腈的 75: 5: 20 比的聚合物, 且是重均分子量(M_w)为 30000, 平均分子量(M_n)为 16000, 分散度(M_w/M_n)为 1.88 的聚合物(其吸收光谱示于图 24)。

(5)是甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸与富马酸酐的 80: 5: 15 比的聚合物, 且是重均分子量(M_w)为 30000, 平均分子量(M_n)为 14000, 分散度(M_w/M_n)为 2.14 的聚合物(其吸收光谱示于图 25)。

接着如图 12 所示, 向热交联性正型抗蚀剂层 203 上涂布 PMIPK 的正型抗蚀剂层 204。PMIPK 使用由东京应化工业株式会社销售的 ODUR-1010, 把树脂浓度调整为使得变成为 20 重量%。预焙烤使用加热板, 在 120℃进行 6 分钟。该涂膜的膜厚为 10 μm 。

接着, 如图 13 所示, 进行 PMIPK 的正型抗蚀剂层 204 的曝光。曝光装置使用静电机制 DeepUV 曝光装置: UX-3000SC, 安装上图 3 所示的那样的遮断 260nm 或 260nm 以下的光的截止滤光片, 在图 4 所示的那样的作为第 2 波长区域的 260 到 330nm 波长区域内进行。曝光量是 10 J/cm^2 。通过已描画上要剩下的图案的光掩模使致电离射线 205 对 PMIPK 曝光。

然后如图 14 所示, 进行 PMIPK 的正型抗蚀剂层 204 的显影, 形成图案。在甲基异丁基酮中浸渍 1 分钟进行显影。

接着, 如图 15 所示, 进行下层的热交联性正型抗蚀剂层 203 的图案化(曝光、显影)。曝光装置用同一装置, 在图 5 所示的作为第 1 波长区域的 210~330nm 波长区域内进行。这时的曝光量是 35 J/cm^2 , 显影用甲基异丁基酮进行。曝光通过已刻上欲保留图案的光掩模(未示出)使致电离射线对热交联性正型抗蚀剂曝光。这时, 由于通过来自掩模的衍射光使上层的 PMIPK 图案变细, 故要考虑该变细的情况来设计 PMIPK 残

留部分。当然在使用具有没有衍射光影响的投影光学系统的曝光装置的情况下，则没有必要考虑该变细再进行掩模设计。

接着，如图 16 所示，形成液体流路结构体材料 207 的层以覆盖图案化后的下层热交联性正型抗蚀剂层 203 和上层正型抗蚀剂层 204。该层的形成采用如下方法：将 50 份由 Daicel 化学工业株式会社销售的 EHPE-3150、1 份由旭电化学工业株式会社销售的光阳离子聚合引发剂 SP-172、2.5 份由日本 Unicar 公司社销售的有机硅烷偶合剂 A-187 溶解到用做涂布溶剂的 50 份的二甲苯中后制成。

涂布用旋转涂布法进行。预焙烤用加热板在 90℃ 下进行 3 分钟。接着，对液体流路结构体材料 207 进行油墨喷出口 209 的图案曝光和显影。该图案曝光可以使用任何通用的曝光装置。虽然未刻出来，在曝光时使用不向将成为油墨喷出口的部位照射光的掩模。曝光使用佳能公司生产的掩模对准仪 MPA-600Super，曝光量为 500 J/cm²。显影用浸泡在二甲苯中 60 秒的办法进行。然后，在 100℃ 进行 1 个小时的焙烤，提高液体流路结构体材料的粘附性。

然后，虽然图中未示出，但为了保护液体流路结构体材料层不受碱性溶液影响向其上涂布环化异戊二烯。该材料使用由东京应化工业社以 OBC 的名称销售的材料。然后，把该基板在 83℃ 下，在氢氧化四甲基铵(TMAH)22 重量%溶液中浸泡 14.5 个小时，形成用来供给油墨的贯通孔(未示出)。此外，为了形成油墨供给口而用做掩模和隔膜的氮化硅已预先在硅基板上图案化。在这样的各向异性刻蚀后，使背面朝上将硅基板装设到干法刻蚀装置中去，用向 CF₄ 内混合进 5% 的氧的刻蚀剂除去隔膜。接着，把上述硅基板浸泡到二甲苯内除去 OBC。

接着，如图 17 所示，用低压水银灯向液体流路结构体材料 207 照射 210~330nm 波长区域的致电离射线 208，使 PMIPK 的上层正型抗蚀剂，和下层的热交联性正型抗蚀剂分解。照射量是 81J/cm²。

然后，把基板 201 浸泡到乳酸甲酯内如图 8 的纵剖面图所示一并除去模抗蚀剂。这时，要放置到 200MHz 的兆频超声波 (megasonic) 槽内以求缩短溶出时间。由此形成含有喷出室的液体流路 211，通过各个液

体流路 211 从油墨供给孔 210 向各个喷出室导入油墨，就可以制成利用加热器从喷出口 209 喷出的结构的油墨喷出元件。

把这样制作的喷出元件装配到图 19 所示方案的喷墨头单元上，进行喷出、记录评价，可进行良好的图像记录。作为上述喷墨头单元的方案，
5 如图 19 所示，例如，在可装卸地保持油墨槽 213 的保持构件的外面上，设置记录装置本体和用来进行记录信号的授受的 TAB 薄膜 214，在 TAB 薄膜 214 上油墨喷出元件 212 用电连用导线 215 与电配线进行连接。

(实施例 2)

10 用实施方案 1 的制法，制作图 6A 所示结构的喷墨头。在本实施方案中，如图 20 所示，喷墨头从油墨供给孔 42 的开口边缘部分 42a 到喷出室 47 的油墨供给孔一侧的端部 47a 为止的水平距离为 100 微米。在喷出室 47 的油墨供给孔一侧的端部 47a 到向距油墨供给孔 42 一侧前进 60 微米的地方为止形成液体流路壁 46，分割各自的喷出元件。此外，液体
15 流路高度，被形成为：从喷出室 47 的油墨供给孔一侧的端部 47a 向油墨供给孔 42 一侧，在遍及 10 微米的范围内为 10 微米，除此之外的地方则为 20 微米。从基板 41 的表面到液体流路结构体材料 45 的表面为止的距离是 26 微米。

图 20B 示出了现有制法的喷墨头的流路剖面，该头的液体流路高度
20 在整个区域内为 15 微米。

测定图 20A、20B 各自的喷出头的油墨喷出后再填充速度，得知在图 20A 的流路结构的情况下为 45 微秒，在图 20B 的流路结构的情况下为 25 微秒，倘采用本实施方案的制法的喷墨头，则可以极其高速地进行油墨的再填充。

25 (实施例 3)

用实施方案 1 的制法，试制了具有图 7A 所示喷嘴过滤器的喷出头。

参看图 7A，喷嘴过滤器 58 采用在从油墨供给孔 52 的开口边缘部分向喷出室 57 一侧离开 20 微米的位置上形成直径 3 微米的柱的部分组成。组成喷嘴过滤器的柱和柱的间隔为 10 微米。图 7B 所示的、用现有的制

法得到的喷嘴过滤器 59, 虽然位置和形状与本实施方案的喷嘴过滤器相同, 但是在未到达基板 51 这一点上不同。

试制了图 7A、7B 的各自的头, 并测定油墨喷出后的油墨再填充速度得知: 在图 7A 的过滤器结构的情况下为 58 微秒, 在图 7B 的过滤器结构的情况下为 65 微秒, 若采用本实施方案的喷墨头, 则可以缩短油墨的再填充时间。

(实施例 4)

用实施方案 1 的制法, 试制了具有图 8A 所示的结构的喷墨头。

10 参看图 8A, 与油墨供给孔 62 对应的液体流路的高度, 从油墨供给孔 62 的开口边缘部分 62b 到在该供给孔中心部分方向上 30 微米的地方为止组成得较高, 液体流路结构体材料 65 的层厚为 6 微米。该地方之外的、与油墨供给孔 62 对应的液体流路的高度, 液体流路结构体材料 65 的层厚被组成为 16 微米。另外, 油墨供给孔 62 的宽度为 200 微米, 15 长度为 14mm。

图 8B 所示的头中, 对应液体流路结构体材料 65 的油墨供给孔 62 的部分的层厚为 6 微米。

试制了图 8A、8B 的各自的头, 从高度 90cm, 进行头的落下试验, 得知: 在图 8B 的结构的情况下 10 个中的 9 个在液体流路结构体材料 65 20 上发生了裂纹, 而在图 8A 的头结构的情况下, 10 个发生裂纹的一个也没有。

(实施例 5)

用实施方案 1 的制法, 试制了具有图 9A 所示的结构的喷墨头。在本实施方案中, 如图 21A 所示, 喷出室 77, 在要用下层光刻胶形成的矩形部分是一边为 25 微米的正方形中高度为 10 微米, 在要用上层的光刻胶形成的矩形部分是一边为 20 微米的正方形中高度为 10 微米, 喷出口 25 则用直径 15 微米的圆孔组成。从加热器 73 到喷出口 74 的开口面为止的距离是 26 微米。

图 21B 示出了现有制法的头的喷出口剖面形状, 喷出室 77 是一边 20 微米的矩形, 高度为 20 微米。喷出口 74 用直径为 15 微米的圆孔形成。

对图 21A、21B 的各自的头的喷出特性进行比较得知, 图 21A 所示的头用喷出量 3ng 进行的喷出速度为 15m/sec, 从喷出口 74 在喷出方向上离开 1mm 的距离的位置处的命中精度为 3 微米。此外, 图 21B 所示的头, 用喷出量 3ng 进行的喷出速度为 9m/sec, 命中精度为 5 微米。

(实施例 6)

首先, 准备基板 201。最通用地说, 作为基板 201 可以使用硅基板。一般地说, 由于控制喷出能量发生元件的驱动器或逻辑电路等, 都可以用通用的半导体制法生产, 故把硅用做基板是再好不过的了。在本例中, 准备作为油墨喷出压力发生元件 202 的电热变换元件(由材质 HfB_2 组成的加热器), 和在油墨流路和喷嘴形成部位上具有 $\text{SiN}+\text{Ta}$ 层合膜(未示出)的硅基板(图 2)。

接着, 如图 3 所示, 在具备油墨喷出压力发生元件 202 的基板上(图 2), 形成第 1 正型抗蚀剂层 203。另外, 作为第 1 正型抗蚀剂层, 使用以下的光分解型正型抗蚀剂。

· 甲基丙烯酸酐的自由基聚合物

重均分子量(M_w : 聚苯乙烯换算)=25000

分散度(M_w/M_n)=2.3

把该树脂粉末以约 30 重量%的固形分浓度溶解到环己酮内, 用做抗蚀剂液。这时的抗蚀剂溶液的粘度为 630cps。用旋转涂布法涂布该抗蚀剂液, 并在 120℃下进行 3 分钟的预焙烤后, 在烘箱内在氮气气氛中在 250℃下进行 60 分钟的热处理。另外, 热处理后的抗蚀剂层的膜厚为 10 微米。

接着, 作为第 1 正型抗蚀剂层 204, 旋转涂布聚甲基异丙烯基酮(东京应化工业制 ODUR), 在 120℃下进行 3 分钟的焙烤。焙烤后的抗蚀剂层的膜厚为 10 微米。

接下来,进行第2正型抗蚀剂层的图案化。作为曝光装置,使用静电式 DeepUV 曝光装置 UX-3000,安装上遮断 260nm 或 260nm 以下光的光学滤光片,以 3000J/cm² 的曝光量进行图案曝光,用甲基异丁基酮显影,用异丙醇进行清洗处理,形成第2液体流路图案。

- 5 接着,进行第1正型抗蚀剂层的图案化。使用与上述同一的曝光装置,安装上遮断 270nm 或 270nm 以下的光的光学滤光片,以 10000mJ/cm² 的曝光量进行图案曝光,用以下的组成的显影液进行显影后,用异丙醇进行清洗处理,形成第1液体流路图案。

· 显影液

10	二甘醇一丁醚	60vol %
	乙醇胺	5vol %
	吗啉	20vol %
	去离子水	15vol %

- 15 接着,在被处理基板上用以下的组成组成的感光性树脂组合物,进行旋转涂布(在平板上膜厚 20 微米),在 100℃ 下进行 2 分钟(加热板)的焙烤,形成液体流路结构体材料 207。

	EHPE (Daicel 化学工业制)	100 重量份
	1、4HFAB (中央玻璃公司制)	20 重量份
	SP - 170 (旭电化工业制)	2 重量份
20	A - 187 (日本 Unicar 制)	5 重量份
	甲基异丁基酮	100 重量份
	二甘醇二甲醚	100 重量份

- 25 接着,在被处理基板上用以下组成的感光性树脂组合物,借助于旋转涂布,使得变成为 1 微米的膜厚那样地进行涂布,在 80℃ 下进行 3 分钟(加热板)的焙烤,形成防油墨剂层。

	EHPE - 3158 (Daicel 化学工业制)	35 重量份
	2, 2 - 二 (4 - 环氧丙氧基苯基) 六氟丙烷	25 重量份
	1, 4 - 二 (2 - 羟基六氟异丙基) 苯	25 重量份

3 - (2 - 全氟己基) 乙氧基 - 1, 2 - 环氧丙烷	16 重量份
A - 187 (日本 Unicar 公司制)	4 重量份
SP - 170 (旭电化工业制)	2 重量份
二甘醇一乙醚	100 重量份

5 用 MPA-600(佳能制), 用 290 ~ 400nm 的波长的光, 用 400 J/cm^2 曝光量进行了图案曝光后, 用加热板在 120°C 下进行 120 秒的 PEB, 用甲基异丁基酮进行显影, 进行液体流路结构体材料 207 和防油墨剂层 8 的图案化, 形成油墨喷出口 209。另外, 在本实施方案中, 还形成 $\phi 10$ 微米的喷出口图案。

10 其次, 在被处理基板的内侧面上, 用聚醚酰胺树脂组合物(日立化成制 HIMAL)制作具有宽 1mm、长 10mm 的开口部分形状的刻蚀掩模。接着, 把被处理基板浸泡到保持于 80°C 的 22 重量%的 TMAH 水溶液内, 进行基板的各向异性刻蚀, 形成油墨供给口 210。另外, 出于保护防油墨剂层免受这时的刻蚀液的刻蚀的目的, 向防油墨剂层 8 上涂布保护膜
15 (东京应化工业制 OBC: 未示出)后再进行各向异性刻蚀。

接着, 在用二甲苯溶解除去了用做保护膜的 OBC 后, 用与上述同一曝光装置, 不装设光学滤光片地隔着喷嘴组成构件和防油墨剂层以 50000 J/cm^2 的曝光量进行整个面曝光, 使流路图案 5 和 6 可溶化。接着, 通过在乳酸甲酯中边赋予超声波边进行浸泡, 溶解除去流路图案 5 和 6,
20 制作成液体喷出喷墨头。另外, 用做刻蚀掩模的聚醚酰胺树脂组合物层, 要用使用氧等离子体的干法刻蚀除去。

把如上所述地制成的喷墨头装载到打印机上, 进行喷出和记录评价, 得知可进行良好的图像记录。

(实施例 7)

25 除作为正型抗蚀剂, 使用以下的光分解型的正型抗蚀剂之外, 与实施例 6 同样地制作喷墨头, 并进行喷出和记录评价, 得知可进行良好的图像记录。

· 甲基丙烯酸酐/甲基丙烯酸甲酯的自由基聚合物(单体组成比

10/90-摩尔比)

重均分子量(Mw: 聚苯乙烯换算)=28000

分散度(Mw/Mn)=3.3

(实施例 8)

- 5 除作为正型抗蚀剂, 使用以下的光分解型的正型抗蚀剂之外, 与实施例 6 同样地制作喷墨头, 并进行喷出和记录评价, 得知可进行良好的图像记录。

· 甲基丙烯酸酐/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸的自由基聚合物(单体组成比 10/85/5-摩尔比)

- 10 重均分子量(Mw: 聚苯乙烯换算)=31000

分散度(Mw/Mn)=3.5

如上所述, 根据本发明, 可以得到以下所列举的项目的效果。

- 15 (1) 由于目的为制造液体喷出头的主要步骤是使用光刻胶或感光性干膜等的光刻技术, 故不仅可以以所希望的图案, 且极其容易地形成液体喷出头的液体流路结构体的细致部分, 而且可以同时加工同组成的多个液体喷出头。

(2) 可以部分地改变液体流路的高度, 可以提供一种记录液的再填充速度快, 且可以高速地进行记录的液体喷出头。

- 20 (3) 可以部分地改变液体流路结构体材料层的厚度, 且可以提供一种机械强度高的液体喷出头。

(4) 由于可以制造喷出速度快、命中精度极高的液体喷出头, 故可以进行高画质的记录。

(5) 可以用简单的装置得到高密度多列喷嘴的液体喷出头。

- 25 (6) 由于液体流路的高度和喷嘴部分(喷出口部分)的长度的控制, 可以用光刻胶膜的涂布膜厚简单且精度良好地改变, 故可以容易地实施设计的变更和控制。

(7) 由于使用热交联性正型抗蚀剂, 故可以设定加工安全系数极高的工艺条件, 可以成品率良好地制造液体喷出头。

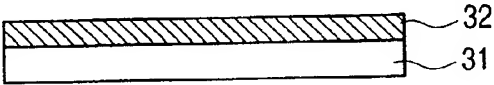


图 1A

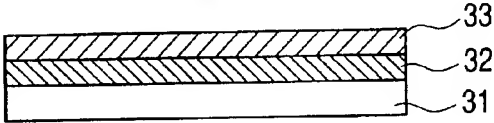


图 1B

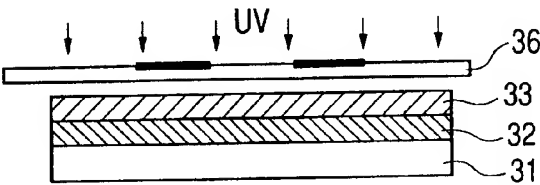


图 1C

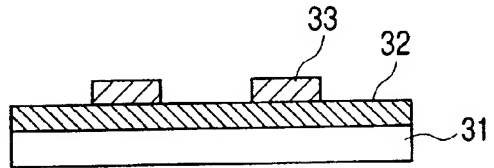


图 1D

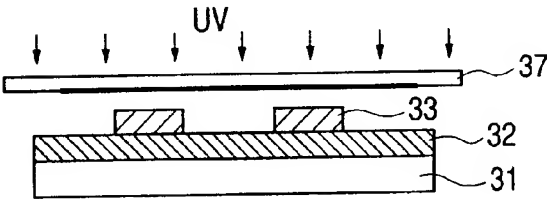


图 1E

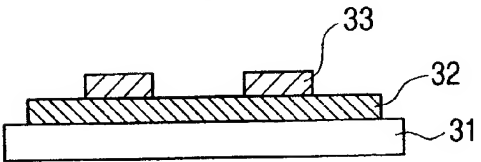


图 1F

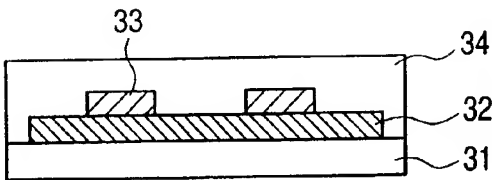


图 1G

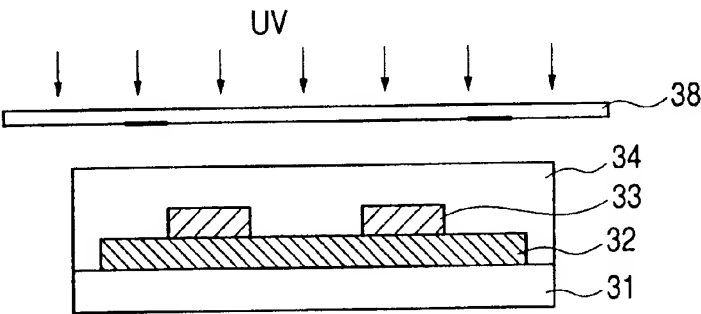


图 2A

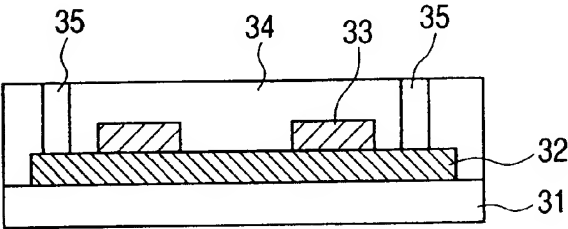


图 2B

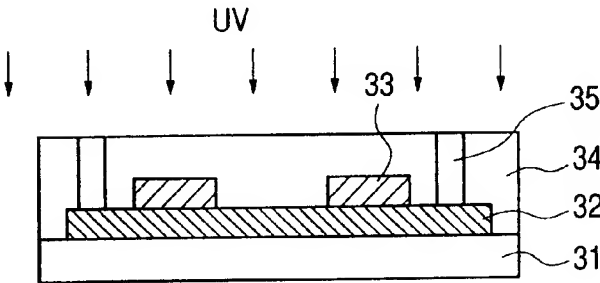


图 2C

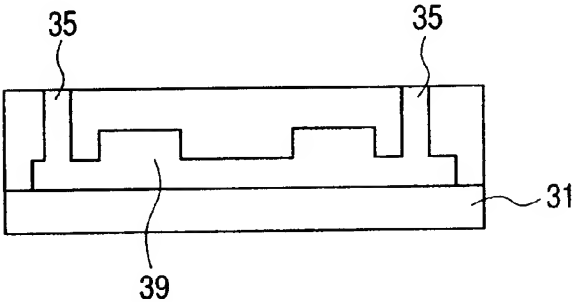


图 2D

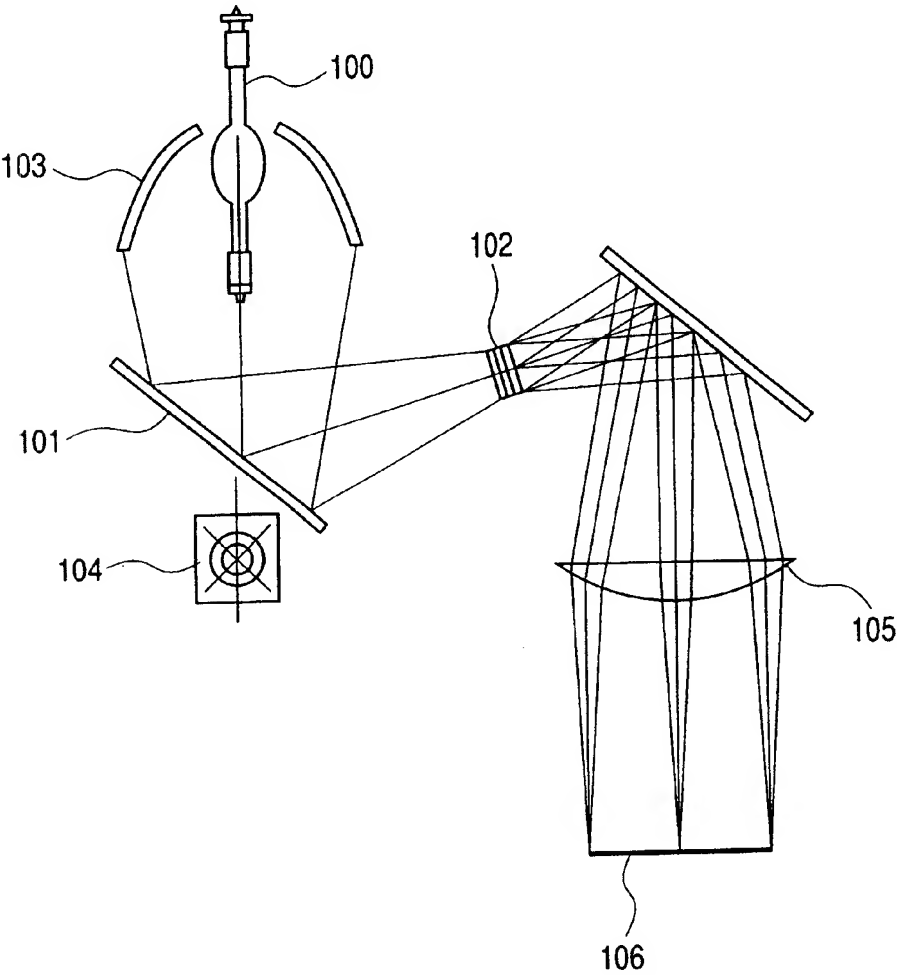


图 3

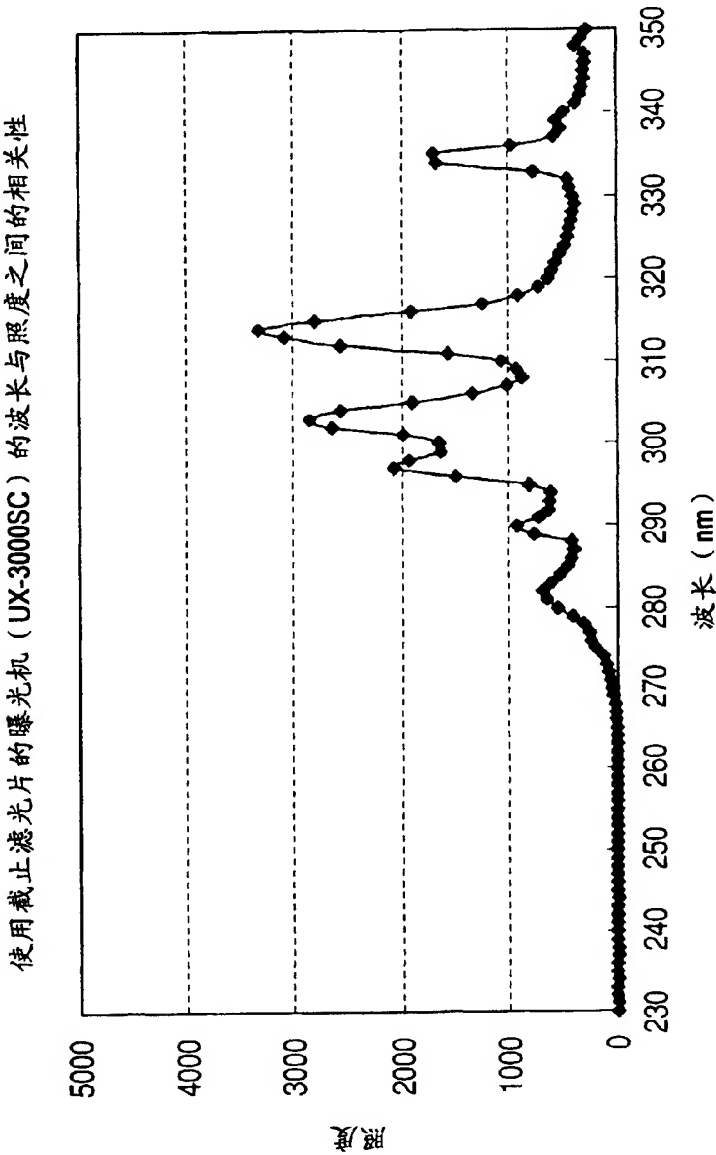


图 4

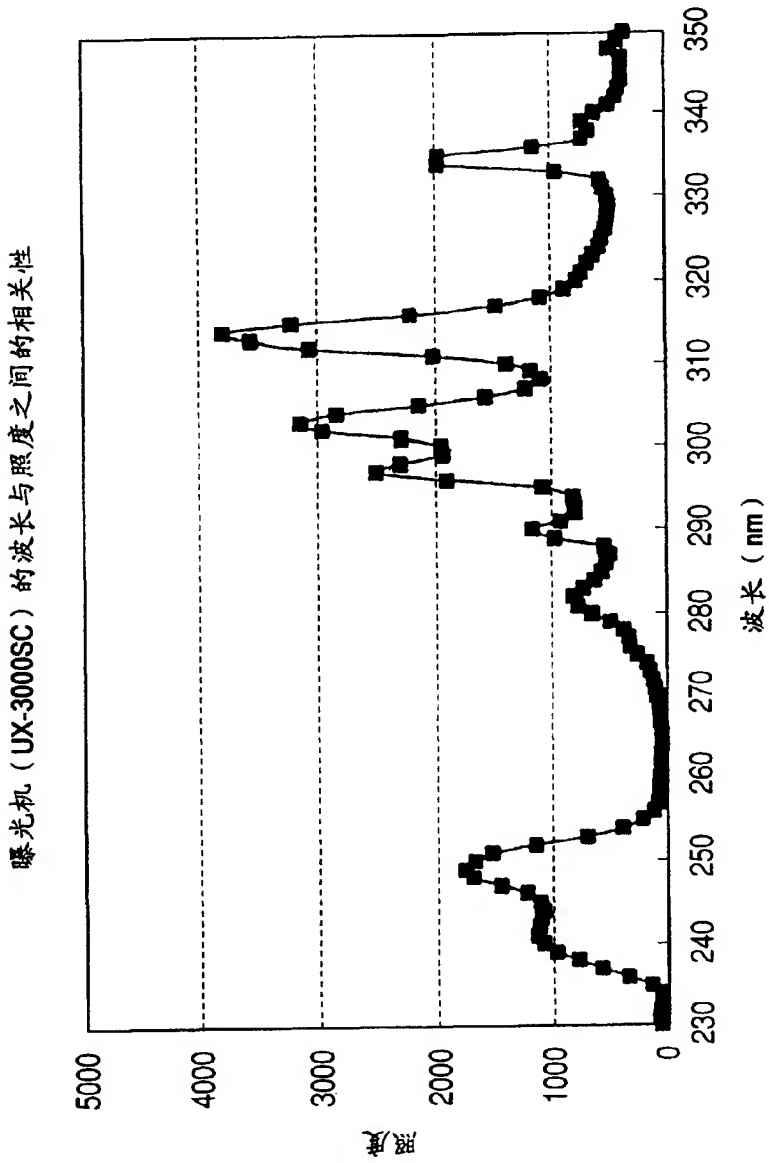


图 5

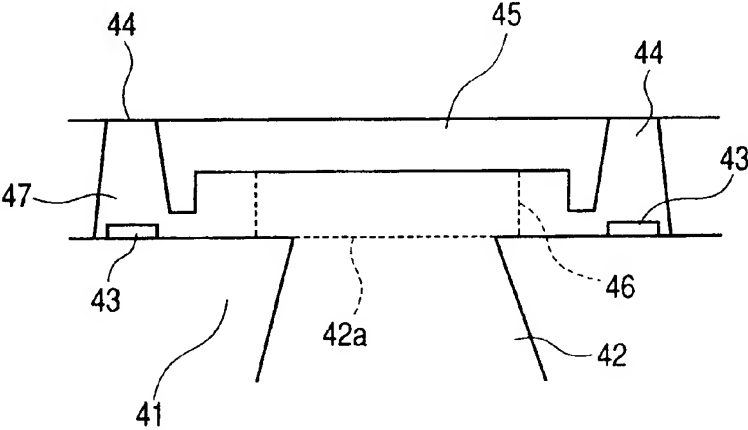


图 6A

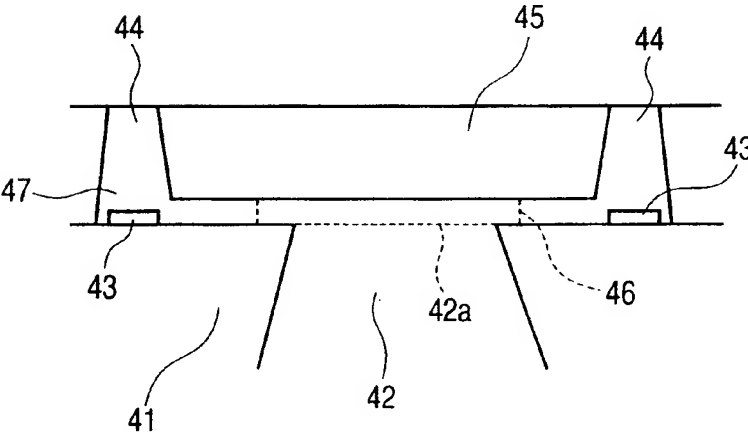


图 6B

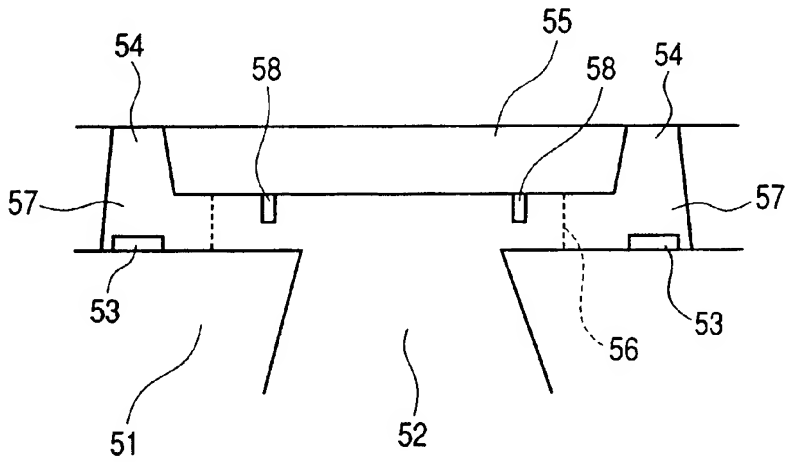


图 7A

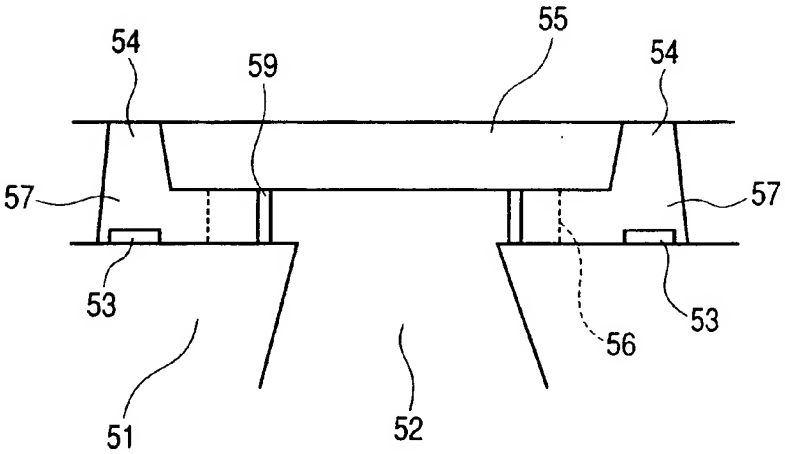


图 7B

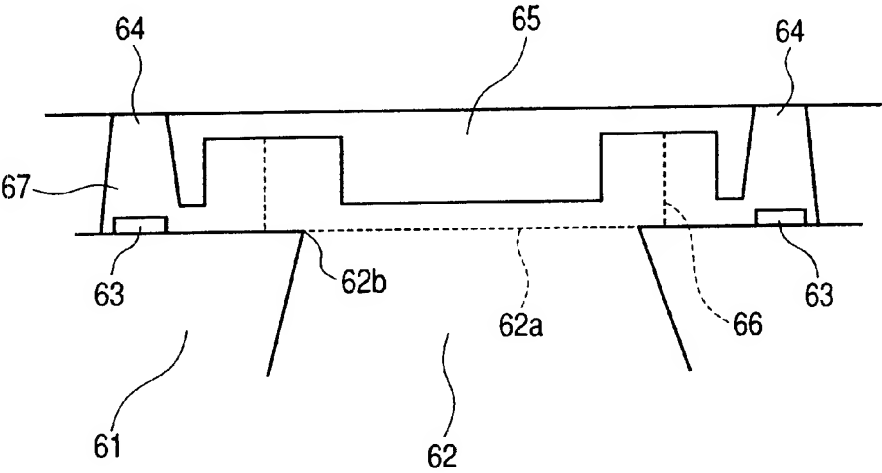


图 8A

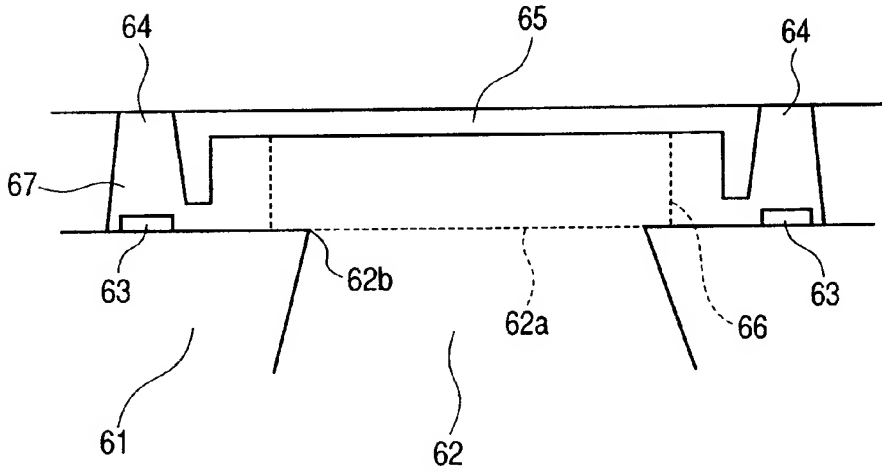


图 8B

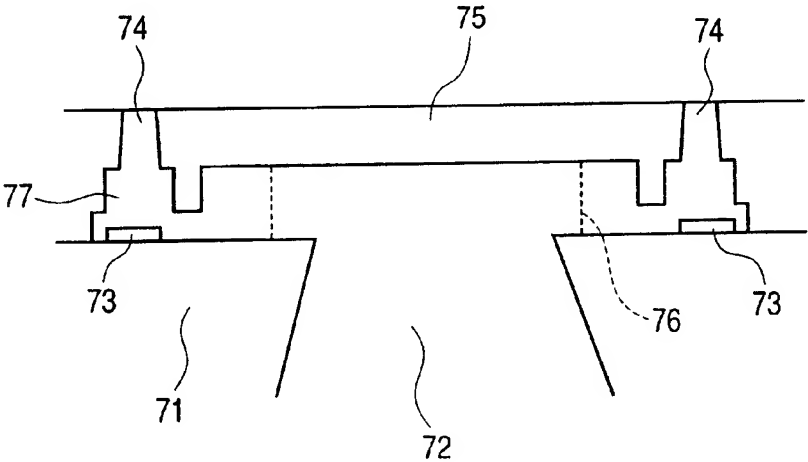


图 9A

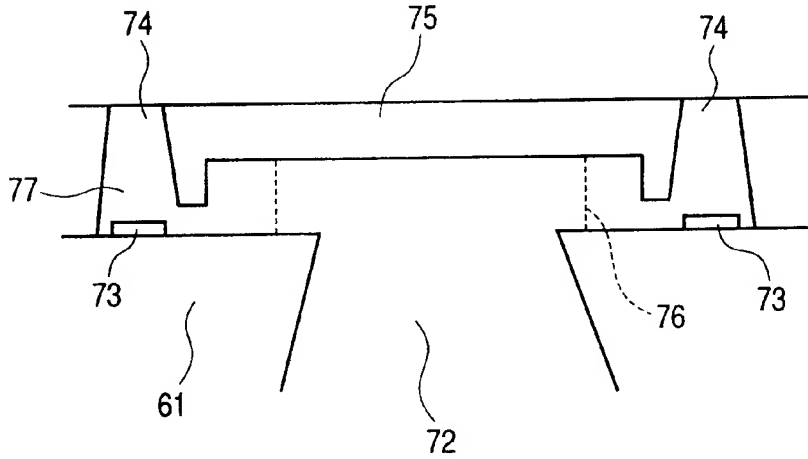


图 9B

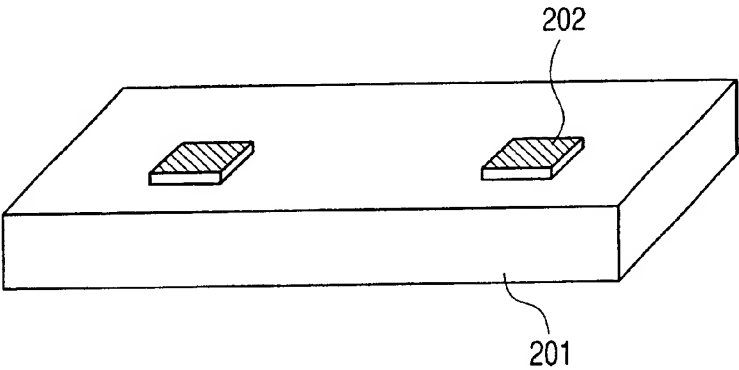


图 10

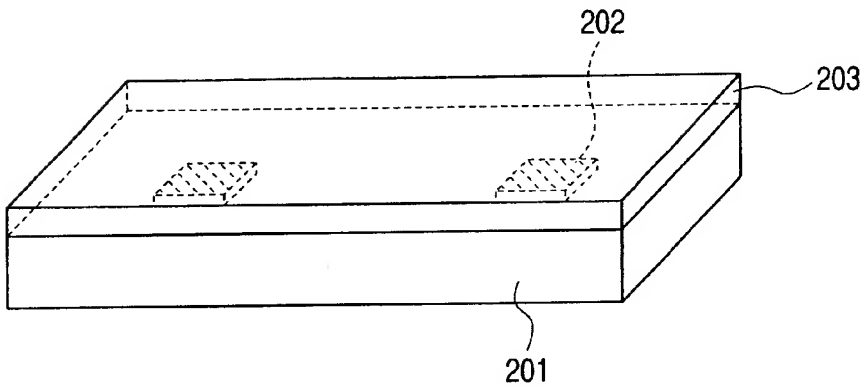


图 11

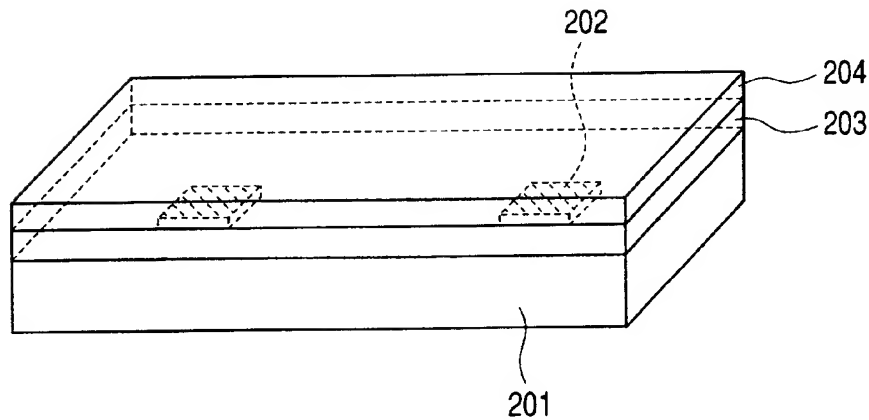


图 12

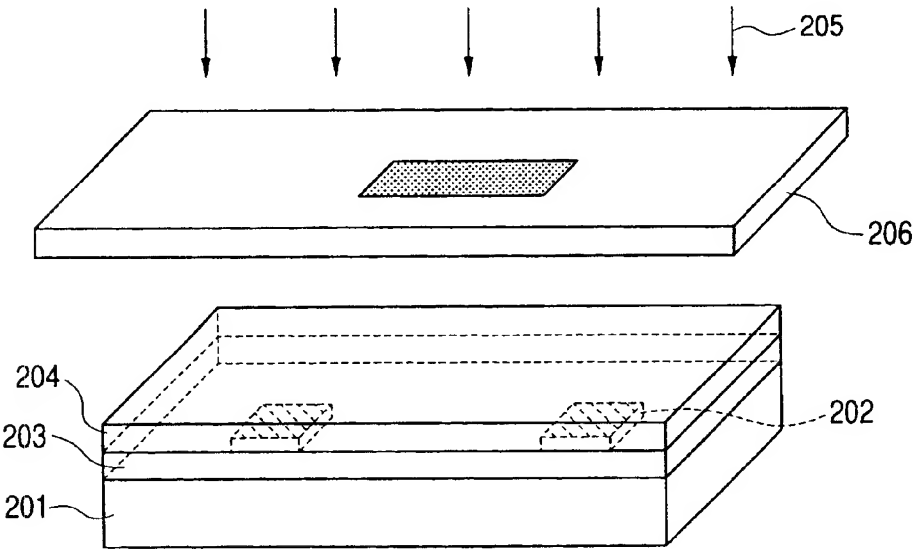


图 13

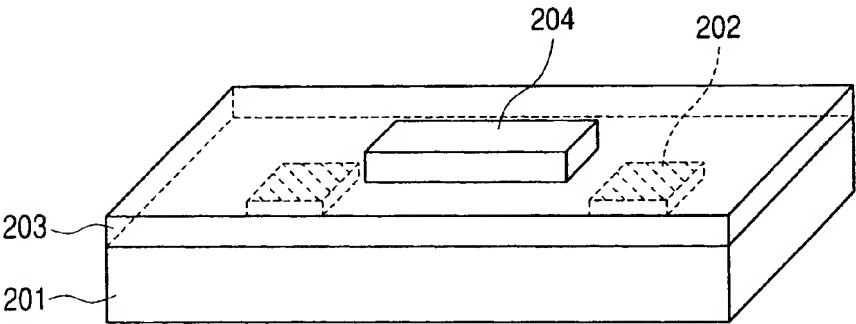


图 14

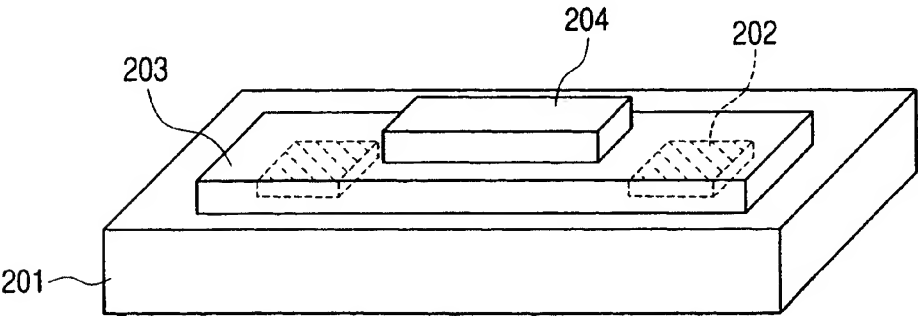


图 15

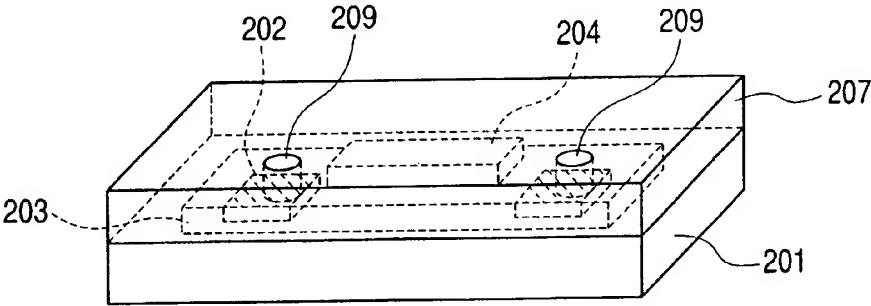


图 16

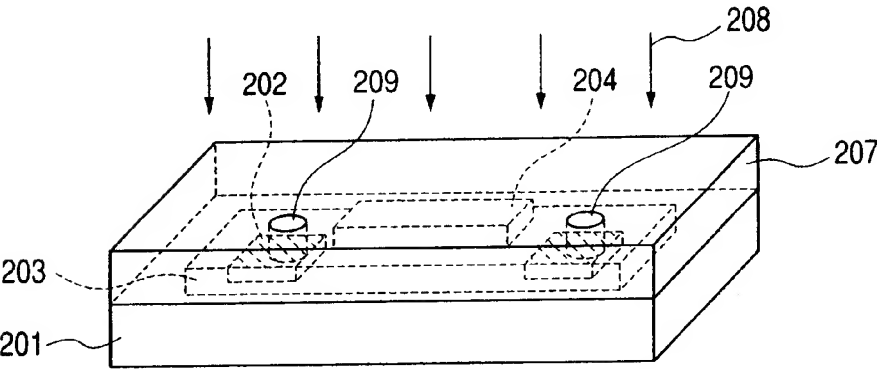


图 17

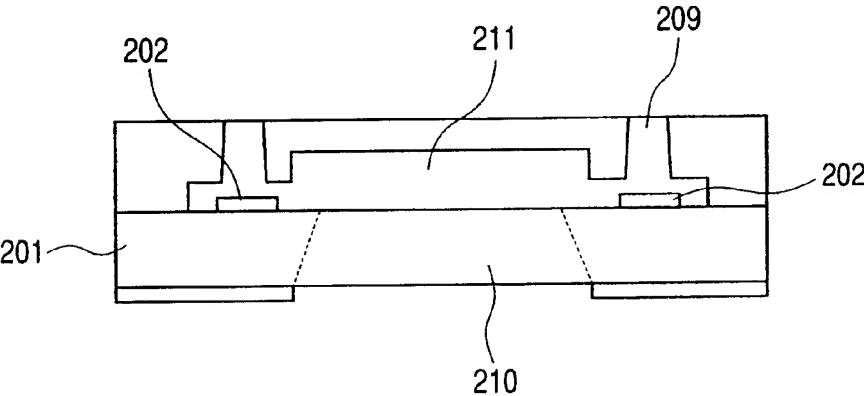


图 18

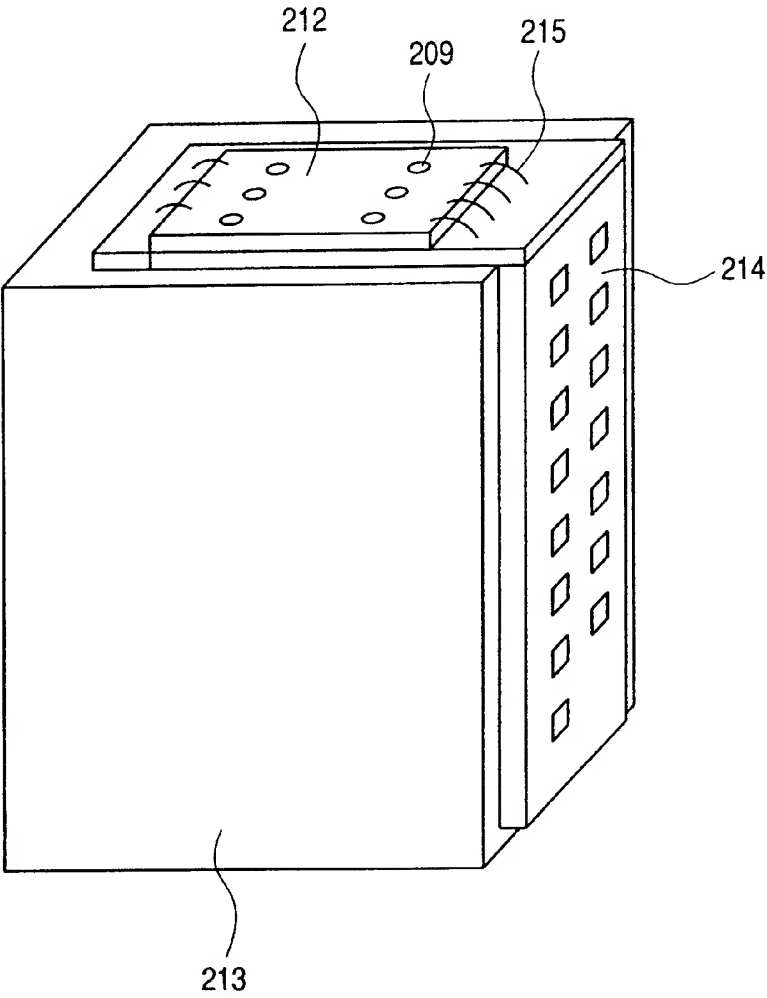


图 19

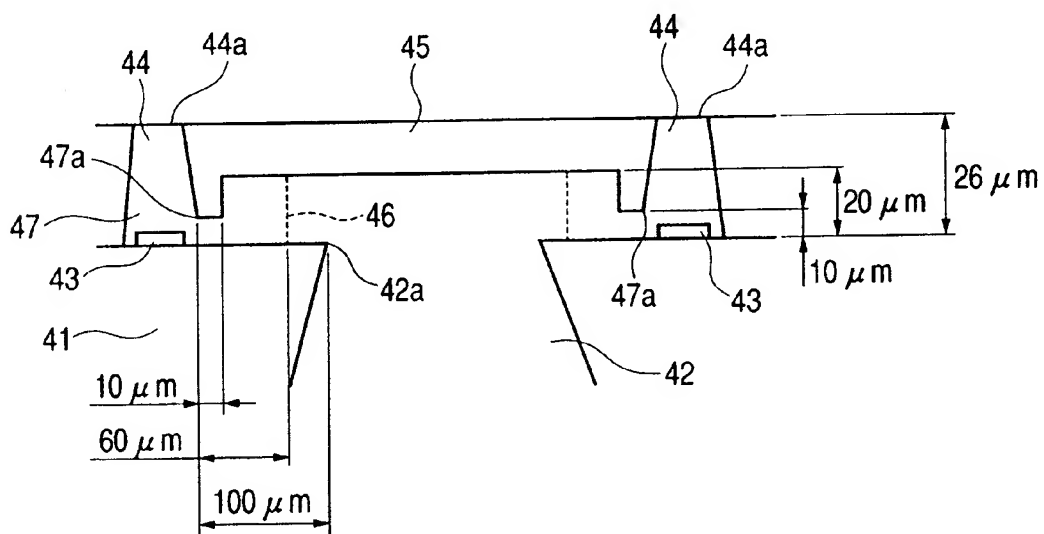


图 20A

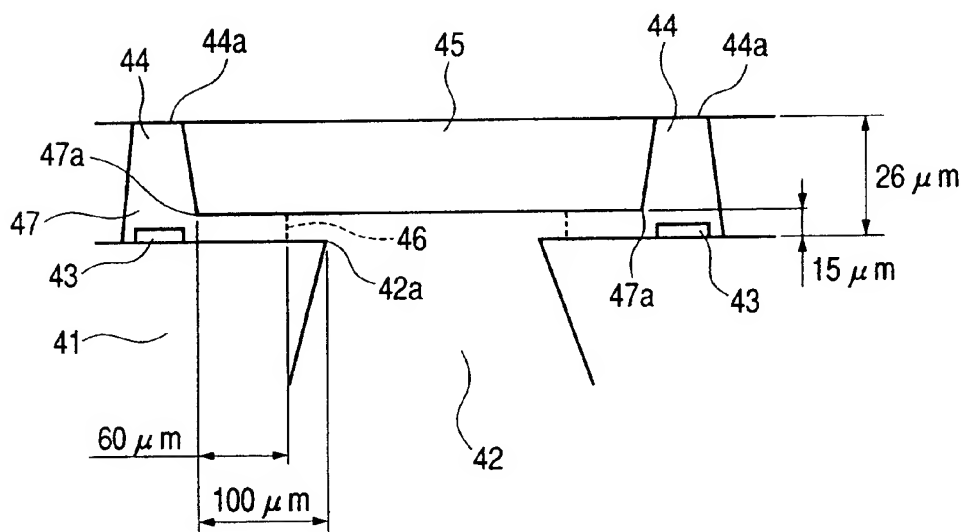


图 20B

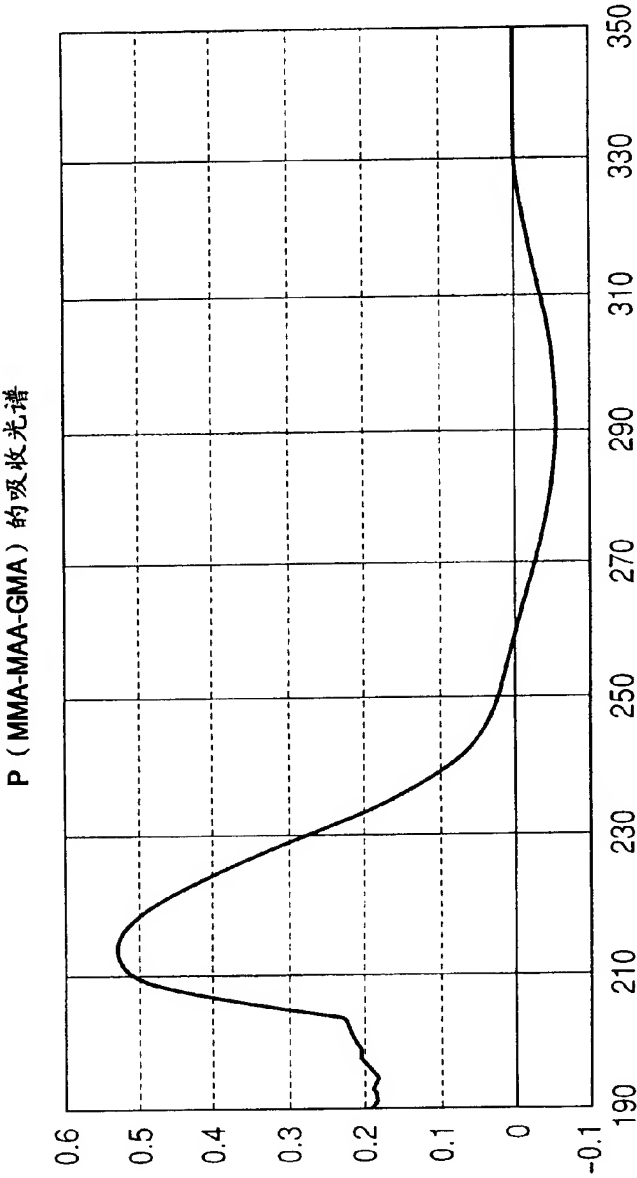


图 22

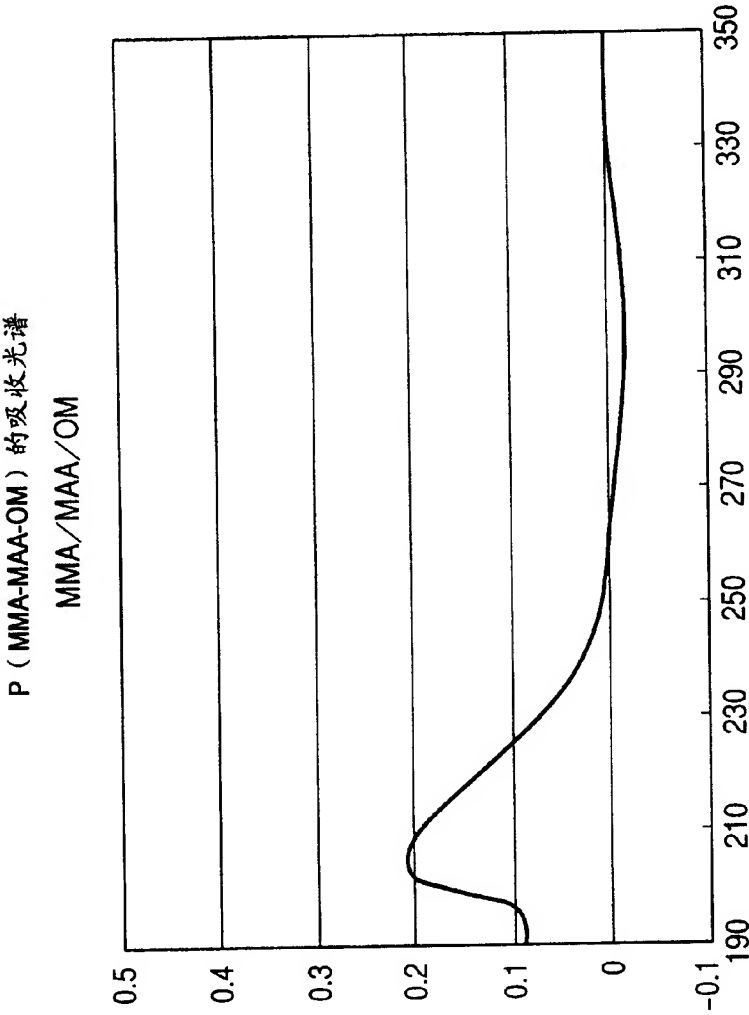


图 23

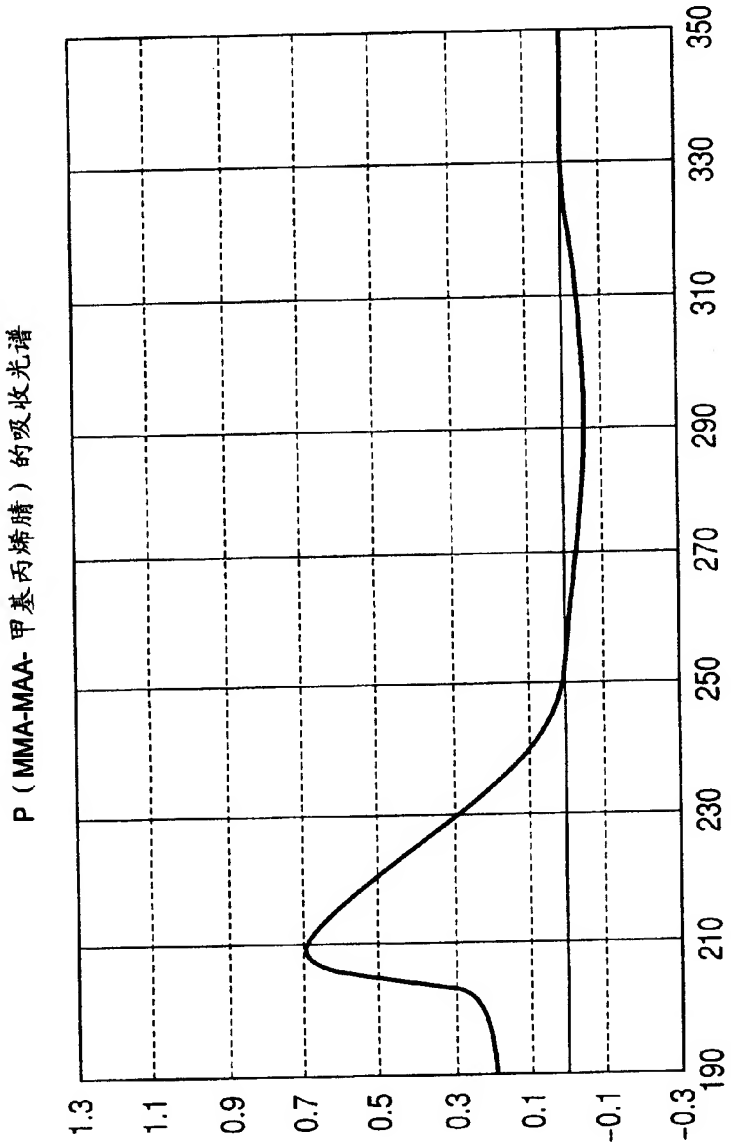


图 24

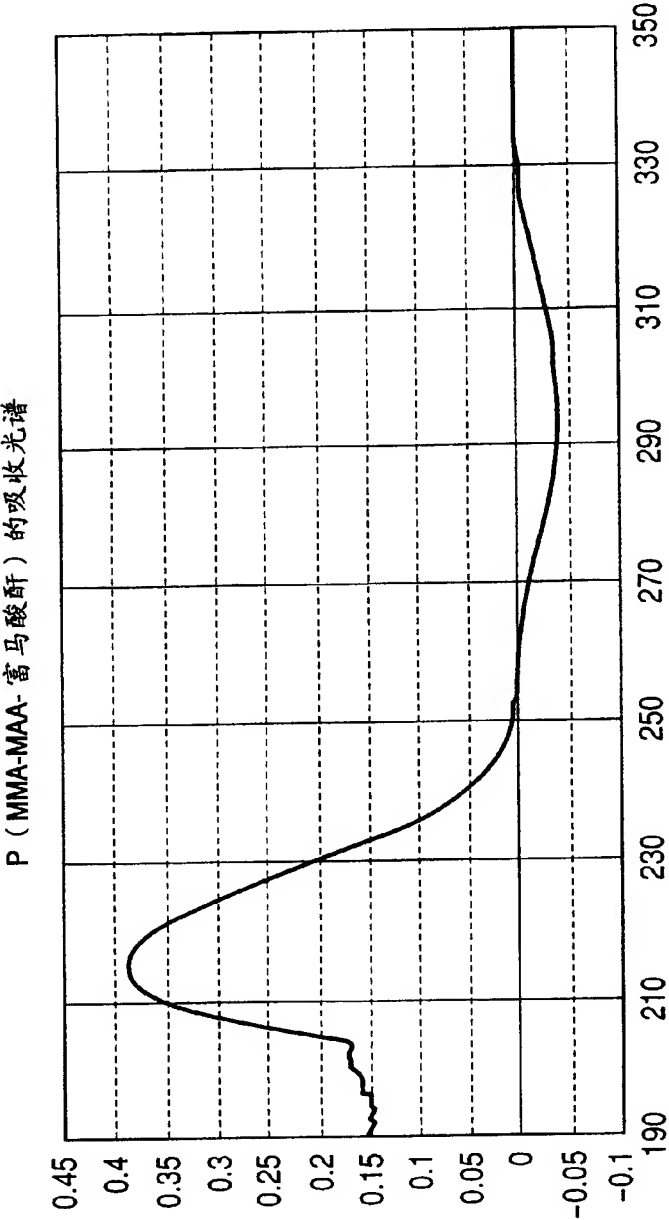


图 25